

I. *Ueber die Definition des Tones, nebst daran geknüpfter Theorie der Sirene und ähnlicher tonbildender Vorrichtungen; von G. S. Ohm.*

1) Als ich vor Kurzem meine früheren Untersuchungen über Combinationstöne und Stöße in's Reine zu bringen mir vornahm, trat mir plötzlich eine nicht unerhebliche Bedenklichkeit entgegen. Ich hatte nämlich dabei stets als ausgemachte Sache vorausgesetzt, daß die Bestandtheile eines Tones, dessen Schwingungsmenge  $m$  seyn soll, die Form  $a \cdot \sin 2\pi mt$  oder  $a \cdot \cos 2\pi mt$  einhalten müssen, worin  $t$  die Zeit und  $a$  die Schwingungsweite für die aufeinander folgenden Tonelemente bezeichnen, und umgekehrt, daß eine Succession von Eindrücken auf unser Ohr, welche ununterbrochen die hier aufgestellte Form einhält, auch nothwendig die Empfindung eines Tons bewirken müsse. Aber Savart's und Cagniard Latour's Einführung von besondern Tonerregungsweisen scheint jene aus alter Zeit herstammende Voraussetzung aus ihrer sichern Position vertreiben zu wollen, wie wenigstens die Worte von mehreren, uns wohl bekannten Akustikern anzudeuten scheinen. Röber drückt sich hierüber im Repertorium der Physik Bd. III, S. 30. wörtlich so aus: „Zu diesem Zwecke sey es erlaubt die bekannten Versuche Savart's und Cagniard de Latour's zur Erzeugung der Töne zu berühren. Suchen wir das Gemeinschaftliche dieser Versuche, sowohl derjenigen von Savart über die tiefsten und höchsten hörbaren Töne, als derjenigen von Cagniard Latour, welche den Gebrauch der Sirene betreffen, so finden wir, daß die Erzeugung des Tones nur durch die regelmäßige Wieder-

kehr irgend eines auf das Gehör einwirkenden Impulses bedingt wurde, wobei in allen Fällen dieselbe Abhängigkeit der Höhe des Tones von der Zahl der in einer Secunde erfolgenden Impulse statt findet. Dieser Impuls erscheint in den angeführten Versuchen entweder als Binomium einer Verdichtung und Verdünnung, oder als bloße Verdichtung, und insbesondere zeigt die Untersuchung Savart's über die tiefsten hörbaren Töne, daß die Entfernung der beiden Maxima eines Binomiums keineswegs abhängt von der Dauer der einzelnen Impulse, oder mit andern Worten, von der Entfernung der Maxima zweier aufeinander folgenden Binomien: wonach also die gewöhnliche Erzeugung musikalischer Töne, wo die verschiedenen Maxima der Verdichtung und der Verdünnung alle in gleichen Zeitintervallen einander folgen, nur als ein besonderer Fall der allgemeinen Wiederholung eines aus einer Verdichtung und Verdünnung zusammengesetzten Impulses betrachtet werden muß.“ Und weiterhin (S. 53) sagt er: „Erst nachdem ich die vorige Darstellung abgegeben, lernte ich die genannte Abhandlung Seebeck's kennen, in welcher aus gleichen Gründen, wie im Vorigen, das Wesen des Tones als die regelmässige Wiederkehr irgend eines Impulses erklärt, und nachgewiesen wird, daß die sachgemäße Bezeichnung der Höhe eines Tones in der Angabe der Zahl der wiederholten einfachen oder zusammengesetzten Impulse; nicht aber in der gewöhnlichen Angabe der Verdichtungen und Verdünnungen bestehe.“

2) Seitdem sind durch Seebeck in Poggendorff's Annalen, Bd. LIII S. 417 u. folg. Erfahrungen an der Sirene bekannt gemacht worden, durch welche sogar die Gleichheit der Zeitintervalle, in denen die einzelnen Impulse aufeinander folgen, als unwesentlich zur Bildung des Tones hingestellt zu werden scheint. Seebeck selbst wenigstens zieht aus ihnen (a. a. O. S. 423) folgenden Schluß: „Man sieht aus diesen Versuchen, daß das Ge-

hörorgan einerseits die Fähigkeit besitzt, ein System von Impulsen in zwei oder drei Systeme von isochronen Impulsen zu zerlegen; daß es aber andererseits auch durch einen nur einigermaßen angenäherten Isochronismus den Eindruck einer bestimmten Tonhöhe empfängt, wie vom vollkommenen Isochronismus.“ Da diese Seebeckschen Versuche alles in sich enthalten, was an Thatsachen gegen die alte Definition des Tones vorgebracht werden kann, und meine gegenwärtige Abhandlung im Grunde nichts weiter als ein fortlaufender Commentar derselben ist, so werde ich zur Bequemlichkeit der Leser, weil es auf geringem Raum geschehen kann, deren Ergebnisse hersetzen und im weiteren Verlaufe hierher verweisen.

a) Man richte gegen eine Lächerreihe der Sirene zwei Röhren von den beiden entgegengesetzten Seiten her, senkrecht gegen die Scheibe, und zwar so, daß wenn die eine sich vor einem Loche befindet, auch die andere einem Loche gegenüber sey. Bläst man mit *einer* dieser Röhren gegen die in Umdrehung befindliche Scheibe, so geben sie, jede einzeln, denselben Ton; bläst man aber mit beiden zugleich, so verschwindet der Ton, und man hört nur, oder fast nur, das Sausen, welches das Durchströmen der Luft verursacht. Stellt man dagegen die Röhren so auf, daß ihre Stöße nicht gleichzeitig, sondern alternirend erfolgen, so hört man den ursprünglichen Ton, und zwar verstärkt.

b) Wenn man auf eine Scheibe concentrisch zwei Lächerreihen setzt, von denen die eine doppelt so viel Löcher hat als die andere, so giebt sie die Octave von dem Tone der letztern, und man hört, wenn beide gleichzeitig angeblasen werden, in der Regel auch beide Töne zugleich. Nur wenn das Anblasen von den beiden entgegengesetzten Seiten her, und zwar so erfolgt, daß jeder Luftstoß des tiefern Tones mit einem des höhern genau zusammen-

trifft, verschwindet der höhere Ton und man hört den tiefern allein.

c) Wenn eine Reihe schnell aufeinander folgender Impulse nicht isochronisch zum Ohre gelangen, sondern so, daß die Zwischenzeit zwischen je zweien abwechselnd  $t$  und  $t'$  beträgt, so tritt ein Ton auf als ob die Zwischenzeit  $t+t'$  wäre, und wenn  $t$  und  $t'$  nicht zu sehr verschieden von einander sind, so hört man zugleich noch einen Ton von der Schwingungsdauer  $\frac{t+t'}{2}$ , also die höhere Octave

des erstern. Dabei machte Seebeck die Bemerkung, daß der höhere oder der tiefere Ton mehr hervortönt, je nachdem die Werthe  $t$  und  $t'$  einander gleicher oder ungleicher waren.

d) Wenn eine Reihe von Stößen so auf einander folgen, daß die Zwischenzeiten von je dreien abwechselnd  $t$ ,  $t'$  und  $t''$  sind, so hört man den Ton von der Schwingungsdauer  $t+t'+t''$ , und zugleich auch, wenn die drei Zwischenräume nicht zu ungleich sind, den Ton von der Schwingungsdauer  $\frac{t+t'+t''}{3}$ , wo-

bei wiederum die Bemerkung gemacht wurde, daß der höhere oder der tiefere Ton um so mehr hervortrat, je gleicher oder ungleicher die drei Zwischenzeiten  $t$ ,  $t'$  und  $t''$  einander waren.

e) Läßt man die Abstände zwischen den Löchern in unregelmäßiger Folge wechseln, doch so, daß sie sich nicht zu sehr von einem Mittelwerth entfernen, so hört man nur *einen*, mehr oder weniger unvollkommenen Ton, dessen Höhe jenem Mittelwerthe entspricht.

f) Wenn bei den sub c beschriebenen Versuchen  $t'$  ein Vielfaches von  $t$  war, wurde zwar stets noch der Ton von der Schwingungsdauer  $t+t'$  gehört,



aber anstatt des Tones  $\frac{t+t'}{2}$  kam jetzt der Ton von der Schwingungsdauer  $t$  zum Vorschein.

g) Wenn  $t'$  zwar viel gröfser als  $t$  aber nicht ein Vielfaches von  $t$  war, so schien es Seebeck, dafs neben dem Tone  $t+t'$  theils ebenfalls der der Schwingungsdauer  $t$  entsprechende Ton vorhanden sey, theils auch wohl ein noch höherer, dem gemeinsamen Maafse von  $t$  und  $t'$  entsprechender Ton schwach mitklinge; jedoch haben ihm die Resultate seiner Beobachtungen hierüber noch einigen Zweifel gelassen.

h) Wurden die Zwischenzeiten von je drei Impulsen abwechselnd  $t$ ,  $t$  und  $t'$  gemacht, so wurde jederzeit der Ton von der Schwingungsdauer  $t$  gehört,  $t$  mochte kleiner oder gröfser als  $t'$  seyn.

3) Durch die eben mitgetheilten, auf Erfahrungen gestützten Aeußerungen sachverständiger Männer über das eigentliche Element des Tones scheint alles früher in dieser Hinsicht festgesetzte umgestofsen zu werden, ohne dafs etwas Anderes mit Zuverlässigkeit dafür hingestellt worden wäre. Es kam mir vor als forderten sie zu einer neuen Definition des Tones auf; indessen der alten Regel eingedenk, dafs zur Erklärung einer Naturbegebenheit keine andern Ursachen anzunehmen seyen, als welche nothwendig und hinreichend sind, und meiner Individualität nach wenig geneigt, das zuvor wohl Erworbene in Folge des Anreizes eines als neu sich ankündigenden Besitzthumes sogleich fahren zu lassen, stellte ich den Versuch an, ob nicht die Definition des Tones, wie sie von unsern Vorfahren auf uns übergegangen ist, alles in sich enthalte, was zur vollständigen Erklärung der neuen Thatsachen nothwendig und hinreichend ist. In Folge dieser Probe aber wurde die althergebrachte Definition des Tones auf eine Weise, die mir der Veröffentlichung

werth zu seyn scheint, in ihr volles Recht wieder einzusetzt, wie ich nun zeigen werde, indem ich an ihrer Hand in das Dunkel der Seebeckschen Versuche einzudringen unternehme, und mit ihrer Hilfe Schritt um Schritt das eigentliche Verständniß derselben zu bewirken gedenke. Jene alte Definition des Tones aber formulire ich so:

- a) Es müssen die zur Bildung eines Tones von der Schwingungsmenge  $m$  erforderlichen Eindrücke in Intervallen von der Länge  $\frac{1}{m}$  hinter einander hergehen, und in jedem dieser Intervalle fortdauernd die Form  $a \cdot \sin 2\pi(mt + p)$  entweder ganz rein in sich tragen, oder diese Form muß wenigstens als ein reeller Bestandtheil aus jenen Eindrücken abgeschieden werden können.
- b) Diese Formen, sie mögen in den einzelnen Eindrücken rein enthalten, oder daraus abscheidbar seyn, müssen sich unmittelbar aneinander dergestalt anschließen, daß die beiden zu gleich liegenden Stellen gehörigen Schwingungsphasen in zwei aufeinander folgenden Intervallen immer ein und dasselbe Verhältniß zu einander beibehalten, oder mit andern Worten, es muß die GröÙe  $p$  in allen stets einen und denselben Werth erhalten.
- c) Die GröÙe  $a$  muß dabei entweder stets positiv oder stets negativ bleiben; denn eine Umkehrung des Vorzeichens von  $a$  ist gleichbedeutend mit einer Aenderung im Werthe von  $p$ , weil  $-a \cdot \sin 2\pi(mt + p) = +a \cdot \sin 2\pi(mt + p \pm \frac{1}{2})$  ist.

Es versteht sich übrigens von selbst, obschon dies in vorstehender Definition nicht ausdrücklich ausgesprochen worden ist, daß zur Wahrnehmbarkeit der Höhe eines Tones die Unveränderlichkeit des Werthes  $p$  nur in so viel aufeinander folgenden Tonwellen erfordert wird, als unser Gehörorgan zur Habhaftwerdung dieser

Höhe verlangt. In der That, wenn durch irgend ein Mittel, nachdem so viele Tonwellen vorübergegangen sind, daß das Ohr die Höhe des Tones zu bestimmen im Stande war, plötzlich der Werth von  $p$  ein anderer würde, und auch jetzt wieder so lange andauerte, daß das Ohr bei sonst gleichen Umständen wieder dieselbe Höhe zu erfassen vermöchte, so würde ihm dadurch offenbar kein Anlaß zur Abänderung seines Urtheils über die Höhe des empfundenen Tons gegeben; es müßte ihn, zum wenigsten in Bezug auf Höhe, als unverändert anerkennen.

4) Als Mittel der Beurtheilung, ob in einem gegebenen Eindruck die Form  $a \cdot \sin 2\pi(mt+p)$  als reeller Bestandtheil enthalten sey oder nicht, gebrauche ich das durch seine vielfachen und wichtigen Anwendungen berühmt gewordene Theorem von Fourier, welches in folgendem besteht. Bezeichnet  $F^{(t)}$  irgend eine continuirliche oder discontinuירliche Function von  $t$ , welche ganz beliebige, jedoch reelle Werthe von  $t = -l$  bis  $t = +l$  hat, so ist zwischen diesen Gränzen von  $t$  stets:

$$F^{(t)} = A_0 + A_1 \cdot \cos \pi \frac{t}{l} + A_2 \cdot \cos \pi \frac{2t}{l} + A_3 \cdot \cos \pi \frac{3t}{l} + \dots \\ + B_1 \cdot \sin \pi \frac{t}{l} + B_2 \cdot \sin \pi \frac{2t}{l} + B_3 \cdot \sin \pi \frac{3t}{l} + \dots$$

und es stellen  $A_0$ ,  $A_1$  und  $B_1$ ,  $A_2$  und  $B_2$ ,  $A_3$  und  $B_3$  u. s. f. lauter von  $t$  unabhängige Gröſsen vor, welche aus nachstehenden Gleichungen gefunden werden:

$$A_0 = \frac{1}{2l} \int F^{(t)} \cdot dt$$

$$A_1 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \cos \pi \frac{t}{l} \cdot dt \text{ und } B_1 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \sin \pi \frac{t}{l} \cdot dt$$

$$A_2 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \cos \pi \frac{2t}{l} \cdot dt \text{ und } B_2 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \sin \pi \frac{2t}{l} \cdot dt$$

$$A_3 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \cos \pi \frac{3t}{l} \cdot dt \text{ und } B_3 = \frac{1}{l} \int F^{(t)} \cdot \sin \pi \frac{3t}{l} \cdot dt$$

u. s. f.

u. s. f.

während alle Integrale von  $t = -l$  bis  $t = +l$  zu neh-

men sind. Für den Fall, daß es Strecken zwischen diesen Gränzen giebt, innerhalb welcher die Function  $F^{(4)}$  anhaltend Null wird, kann man, wie in die Augen springt, für jedes der vorstehenden Integrale die Summe von mehreren andern, denselben Ausdruck in sich enthaltenden, nehmen, von welchen sich jedes aber nur über die Strecke ausdehnt, innerhalb welcher die Function  $F^{(4)}$  nicht Null wird.

Stellen wir uns nun unter  $F^{(4)}$  irgend einen zur Zeit  $t$  auf unser Ohr gemachten Eindruck vor, so giebt uns obige, Fourier's Theorem enthaltende Gleichung zu verstehen, daß dieser Eindruck zerlegbar ist in die Partial-eindrücke  $A_0$ ,  $A_1 \cdot \cos \pi \frac{t}{l} + B_1 \cdot \sin \pi \frac{t}{l}$ ,  $A_2 \cdot \cos \pi \frac{2t}{l} + B_2 \cdot \sin \pi \frac{2t}{l}$ ,  $A_3 \cdot \cos \pi \frac{3t}{l} + B_3 \cdot \sin \pi \frac{3t}{l}$  u. s. f. Der erste  $A_0$  bringt keine Schwingung zu Stande, sondern eine bloße Aenderung in der Stellung der schwingenden Theile, die andern alle aber enthalten Schwingungen in sich, welche die Theile des schwingenden Körpers um jene neue Stellung herum machen. Der Ausdruck  $A_1 \cdot \cos \pi \frac{t}{l} + B_1 \cdot \sin \pi \frac{t}{l}$  liefert eine Schwingung, die dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$  ist; der andere  $A_2 \cdot \cos \pi \frac{2t}{l} + B_2 \cdot \sin \pi \frac{2t}{l}$  liefert eine Schwingung, welche dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$  ist; der Theil  $A_3 \cdot \cos \pi \frac{3t}{l} + B_3 \cdot \sin \pi \frac{3t}{l}$  liefert eine Schwingung, welche dem Tone angehört, dessen Schwingungsmenge  $\frac{3}{2l}$  ist u. s. f., wie man sogleich ersieht, wenn man den oben der Definition des Tones zu Grunde gelegten Ausdruck  $a \cdot \sin 2\pi (mt + p)$  auf die Form  $a \cdot \sin 2\pi p \cdot \cos 2\pi mt + a \cdot \cos 2\pi p \cdot \sin 2\pi mt$  bringt, und in

Erwägung zieht, dafs er successive in die hier vorhandenen übergeht, wenn man der Reihe nach setzt:

$$m = \frac{1}{2l}, a.\sin 2\pi p = A_1 \text{ und } a.\cos 2\pi p = B_1$$

$$m = \frac{2}{2l}, a.\sin 2\pi p = A_2 \text{ und } a.\cos 2\pi p = B_2$$

$$m = \frac{3}{2l}, a.\sin 2\pi p = A_3 \text{ und } a.\cos 2\pi p = B_3$$

u. s. f.,

woraus man findet in Bezug auf die erste Schwingung

$$tg 2\pi p = \frac{A_1}{B_1} \text{ und } a^2 = A_1^2 + B_1^2,$$

in Bezug auf die zweite Schwingung

$$tg 2\pi p = \frac{A_2}{B_2} \text{ und } a^2 = A_2^2 + B_2^2,$$

in Bezug auf die dritte Schwingung

$$tg 2\pi p = \frac{A_3}{B_3} \text{ und } a^2 = A_3^2 + B_3^2,$$

u. s. f. Ist uns sonach eine Aufeinanderfolge von Eindrücken gegeben, von denen jeder über eine Zeit von derselben Länge  $2l$  sich hinzieht, und wollen wir erfahren, ob in dieser Succession von Eindrücken der Ton enthalten sey, dessen Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$  ist, so haben

wir nur für jeden der gegebenen Eindrücke die ihm entsprechenden Werthe von  $A_1$  und  $B_1$  aufzusuchen, sodann aus ihnen den Werth von  $p$  mittelst der Gleichung

$$tg 2\pi p = \frac{A_1}{B_1} \text{ herzuleiten, wofür man unserer Definition}$$

des Tones gemäß überall nur einen und denselben Werth setzen können. Ist dieß und hat man diesen Werth von  $p$  ein für alle Mal in unabänderlicher Weise festgesetzt, so kann man aus der Gleichung  $a^2 = A_1^2 + B_1^2$  den Werth von  $a$  herholen. Weil aber durch diese Gleichung das Vorzeichen von  $a$  unbestimmt gelassen wird, worauf doch unserer Definition zur Folge die weitere Un-

tersuchung des Tones hingewiesen wird, so muß man eine der Gleichungen

$$a \cdot \sin 2\pi p = A_1 \text{ und } a \cdot \cos 2\pi p = B_1$$

zu Rathe ziehen, welche zu erkennen geben, daß bei einem unabänderlich festgestellten Werth von  $p$  die Gröfse  $a$  so lange ihr Vorzeichen nicht ändert, als  $A_1$  und  $B_1$  es nicht ändern. Durch ein ganz ähnliches Verfahren läßt sich entscheiden, ob in denselben Eindrücken die Töne

von der Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$ ,  $\frac{3}{2l}$  u. s. f. enthalten sind oder nicht.

5) Nun wollen wir zur Anwendung der in vorstehenden Nummern gegebenen allgemeinen Formeln auf die oben in 2) beschriebenen, von Seebeck an der Sirene angestellten, merkwürdigen Versuche schreiten. Nehmen wir zuvörderst an, daß in jedem der unmittelbar hintereinander liegenden Zeitintervalle von der Länge

$2l$  ein Eindruck von der Form  $a \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$  vorfalle, machen aber zur Bedingung, daß jeder Eindruck von solcher Form nur von  $t=0$  bis  $t=2\lambda$  andauere, wodurch nichts anders gesagt ist, als daß jeder dieser Eindrücke entweder nur eine Verdichtung oder nur eine Verdünnung in sich trage <sup>1)</sup>, so wird in diesem Falle, wenn wir die Zeit von dem Beginn des Eindrucks an zählen,

$F^{(t)} = a \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , und hat eigentliche Werthe bloß von  $t=0$  bis  $t=2\lambda$ , an allen andern Stellen desselben Intervalls ist  $F^{(t)} = 0$ ; legen wir hingegen den Ursprung der Zeit in die Mitte des Eindrucks, so wird jetzt

$F^{(t)} = a \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , und hat eigentliche Werthe bloß von  $t=-\lambda$  bis  $t=+\lambda$ , an allen andern Stellen desselben Intervalls ist  $F^{(t)} = 0$ ; legen wir hingegen den Ursprung der Zeit in die Mitte des Eindrucks, so wird jetzt

$F^{(t)} = a \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , und hat eigentliche Werthe bloß von  $t=-\lambda$  bis  $t=+\lambda$ , an allen andern Stellen desselben Intervalls ist  $F^{(t)} = 0$ ; legen wir hingegen den Ursprung der Zeit in die Mitte des Eindrucks, so wird jetzt

1) Es ist hier der größern Einfachheit halber zwar nur eine besondere jedoch entschieden einseitige Form der Verdichtung oder Verdünnung der Betrachtung zu Grund gelegt worden, es läßt sich aber die Untersuchung ganz in derselben Weise völlig allgemein und mit dem gleichen Erfolge durchführen, wozu nichts weiter als ein größerer Raum gefordert wird, den zu sparen ich mich verpflichtet hielt.

$F^{(i)} = \alpha \cdot \sin 2\pi \frac{t+\lambda}{4\lambda} = \alpha \cdot \cos 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , und hat eigentliche

Werthe bloß von  $t = -\lambda$  bis  $t = +\lambda$ ; legen wir endlich den Ursprung der Zeit in die Mitte des Intervalls und die Mitte des Eindrucks in die Entfernung  $\theta$  von jener

Mitte des Intervalls, so wird jetzt  $F^{(i)} = \alpha \cdot \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda}$ ,

und hat eigentliche Werthe bloß von  $t = \theta - \lambda$  bis  $t = \theta + \lambda$ . Fassen wir den Eindruck in dieser letzteren Beziehung auf, so hat man hinsichtlich seiner, in Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$  ist, wobei  $i$  eine beliebige ganze, positive Zahl vorstellt (nach 4)

$$A_i = \frac{\alpha}{l} \cdot \int \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda} \cdot \cos 2\pi \frac{it}{2l} \cdot dt$$

und

$$B_i = \frac{\alpha}{l} \cdot \int \cos 2\pi \frac{t-\theta}{4\lambda} \cdot \sin 2\pi \frac{it}{2l} \cdot dt,$$

und es sind die Integrale bloß von  $t = \theta - \lambda$  bis  $t = \theta + \lambda$  zu nehmen. Integriert man zwischen diesen Gränzen, so erhält man zunächst

$$A_i = \frac{2\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \left( \cos 2\pi \frac{(\theta+\lambda)i}{2l} + \cos 2\pi \frac{(\theta-\lambda)i}{2l} \right)$$

und

$$B_i = \frac{2\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \left( \sin 2\pi \frac{(\theta+\lambda)i}{2l} + \sin 2\pi \frac{(\theta-\lambda)i}{2l} \right),$$

und diese Ausdrücke gehen, wenn man die Summen der Sinuse und Cosinuse in Producte umwandelt, über in:

$$A_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

und

$$B_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta i}{l}.$$

Aus diesen für  $A_i$  und  $B_i$  gefundenen Werthen er-

giebt sich, zufolge der (in 4) eingeführten Bezeichnungen, zunächst

$$\operatorname{tg} 2\pi p = \operatorname{cotg} \pi \frac{\theta i}{l}$$

und sodann

$$a = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l},$$

welcher letztere Werth für  $\lambda i = \frac{1}{2}l$  in  $\frac{1}{2}\alpha$  übergeht.

Für den Ton, dessen Schwingungsdauer  $2l$  ist, hat man, weil für ihn  $i=1$  ist

$$\operatorname{tg} 2\pi p = \operatorname{cotg} \pi \frac{\theta}{l}$$

und

$$a = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda}{l}.$$

Hat also  $\theta$  in allen Intervallen denselben Werth, d. h. liegt die Mitte des Eindrucks in allen Intervallen gleichweit von deren Mitte und immer nach derselben Seite hin ab, so nimmt auch  $p$  in allen Intervallen stets einen und denselben Werth an; es ist mithin ein Ton von der Schwingungsdauer  $2l$  wirklich vorhanden, dessen Schwingungsweite durch den Werth von  $a$  gegeben ist, vorausgesetzt dass  $a$  in den aufeinander folgenden Intervallen ein und dasselbe Vorzeichen erhält. Nimmt hingegen  $\theta$  in den aufeinander folgenden Intervallen stets andere Werthe an, so ändert sich auch von Intervall zu Intervall der Werth von  $p$ , und es kann dann, der (in 3) aufgestellten Definition des Tons zufolge, der Ton von der Schwingungsdauer  $2l$  keine Existenz erhalten. Da die Möglichkeit des hier erwähnten Tones auch noch davon abhängt, ob das Vorzeichen von  $a$  wandelbar ist oder nicht, so müssen wir noch auf die Umstände, von welchen diese Wandelbarkeit abhängt, unser Augenmerk richten. Zuvörderst überzeugt man sich leicht, dass das Verhältniß zwischen  $\lambda$  und  $l$  auf das Vorzeichen von  $a$



keinen Einfluss hat, denn in dem Augenblicke, wo der Factor  $\cos \pi \frac{\lambda}{l}$  sein Vorzeichen ändert, welches geschieht, wenn  $\lambda$  die Gränze  $\frac{1}{2}l$  überschreitet, ändert es auch der Divisor  $l^2 - 4\lambda^2$ , und diese beiden gleichzeitig auftretenden Aenderungen in den Theilen bringen keine Aenderung im Ganzen hervor. Da zudem  $\lambda$  und  $l$  ihrer Natur nach nur positive Gröfsen seyn können, so hängt das Vorzeichen von  $a$  lediglich von dem von  $\alpha$  ab: es hat mithin  $a$  stets dasselbe Vorzeichen, so lange die in den einzelnen Intervallen auftretenden Eindrücke von derselben Art sind, es ändert hingegen sein Vorzeichen, so wie von einem Intervall zum nächsten die darin vorkommenden Eindrücke von entgegengesetzter Art sind. Wir sind so zu nachstehenden Sätzen gelangt:

- a) Eindrücke, welche in Intervallen von der Länge  $2l$  wiederkehren, erzeugen einen Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$ , wenn die in den aufeinander folgenden Intervallen liegenden Eindrücke in jedem Intervalle eine und dieselbe Stellung behaupten und wenigstens immer so lange von derselben Art bleiben, als unser Gehörorgan hintereinander hergehende Tonwellen zur Erfassung des Tones verlangt.*
- β) Eindrücke, welche in Intervallen von der Länge  $2l$  wiederkehren, erzeugen keinen Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$ , wenn entweder die Stellung der Eindrücke oder deren Art von Intervall zu Intervall eine Abänderung erleidet.*

Was die Schwingungsweite dieses Tones und seine dadurch bedingte Stärke anlangt, so hängt sie in allen Fällen, wie der vorstehende für  $a$  gefundene Ausdruck zu erkennen giebt, ab von der Gröfse von  $\alpha$ , d. h. von der Stärke der Eindrücke, welcher sie proportional ist,

und noch ausserdem, wiewohl in einem zusammengesetzten Verhältnisse, von dem Quotienten  $\frac{\lambda}{l}$ , d. h. von der relativen Grösse der Eindrücke; jener Ton tritt daher, ohne dass seine Höhe sich ändert, mit veränderlicher Stärke auf, wenn eines dieser Elemente von Intervall zu Intervall eine Abänderung erleidet.

6) Als zweite Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formeln wollen wir den Fall betrachten, wo in jedem Intervall von der Länge  $2l$  zwei Eindrücke statt finden, von denen der eine die Form  $\alpha \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , der andere die Form  $\alpha' \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda'}$  hat, und jener nur von  $t=0$  bis  $t=2\lambda$ , dieser nur von  $t=0$  bis  $t=2\lambda'$  andauert, wobei  $t$  vom Anfang des Eindrucks ab gerechnet wird. Bezeichnen wir die Entfernung von der Mitte des Intervalls bis zur Mitte des ersten Eindrucks durch  $\theta$ , die bis zur Mitte des zweiten Eindrucks durch  $\theta'$ , und legen wir den Anfangspunkt der Zeit in die Mitte des Intervalls, so gilt bei der Aufsuchung von  $A_1$  und  $B_1$  hier von jedem dieser beiden Ausdrücke ganz dasselbe, was in der vorigen Nummer von dem einen dort vorgekommen nachgewiesen worden ist; es wird daher hier, den (in 4) gegebenen Entwicklungen gemäß, jede der beiden Grössen  $A_1$  und  $B_1$  eine Summe aus zwei Theilen seyn, von denen der eine mit dem dort für  $A_1$  und  $B_1$  erhaltenen Ausdruck völlig identisch ist, und der andere aus diesem sich herleiten lässt dadurch, dass man  $\alpha'$ ,  $\lambda'$  und  $\theta'$  setzt, wo in ihm  $\alpha$ ,  $\lambda$  und  $\theta$  steht. Man erhält daher in unserm jetzigen Falle:

$$A_1 = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta i}{l} \\ + \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda' i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l}$$

und

$$B_1 = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta i}{l} \\ + \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i'^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda' i'}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta' i'}{l}.$$

Wir wollen nun unsere weiteren Betrachtungen auf den Fall beschränken, wo  $\lambda = \lambda'$  ist, eine Bedingung, welche bei Versuchen an der Sirene stets sehr nahe eingehalten ist, und leicht ganz genau eingehalten werden kann. Unter dieser Einschränkung nehmen vorstehende für  $A_1$  und  $B_1$  gefundene Werthe folgende Gestalt an:

$$A_1 = \frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot (\alpha \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cos \pi \frac{\theta' i}{l})$$

und

$$B_1 = \frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot (\alpha \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \sin \pi \frac{\theta' i}{l}),$$

woraus man (gemäß 4) zunächst findet:

$$tg 2\pi p = \frac{\alpha \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cos \pi \frac{\theta' i}{l}}{\alpha \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \sin \pi \frac{\theta' i}{l}}.$$

Dieser für  $tg 2\pi p$  gefundene Werth giebt zu erkennen, daß wenn auch  $\theta$  und  $\theta'$  in allen Intervallen dieselben Werthe beibehalten, darum doch noch nicht  $p$  in allen einen und denselben Werth annehme, daß vielmehr dazu noch ein unveränderlicher Werth des Quotienten

$\frac{\alpha}{\alpha'}$  erforderlich sey, wodurch die Möglichkeit der Bildung

des Tones im jetzigen Falle von der relativen Stärke der Eindrücke in den aufeinander folgenden Intervallen abhängig gemacht wird, was um so merkwürdiger ist, als die Bildung des Tones im vorigen Falle von der Stärke der Eindrücke in den aufeinander folgenden Intervallen gänzlich unabhängig blieb. Behalten jedoch nicht bloß

$\theta$  und  $\theta'$ , sondern auch der Quotient  $\frac{\alpha}{\alpha'}$  in allen Inter-

vallen einen und denselben Werth bei, so giebt dann obige Gleichung für  $p$  in allen Intervallen einen und denselben Werth her; es ist sonach die Hauptbedingung zur Bildung des hier gesuchten Tones vollständig erfüllt.

Fassen wir hier wieder den besondern Zustand ins Auge, wo alle Eindrücke einerlei Stärke besitzen, und unterscheiden wir dabei zwei Fälle:

Erstlich wenn die beiden in jedem Intervalle vorkommenden Eindrücke von derselben Art sind. In diesem Falle ist  $\alpha' = \alpha$ , so dafs man hat

$$tg 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l}}$$

und nach gehöriger Reduction

$$tg 2\pi p = \cotg \pi \frac{(\theta + \theta') i}{2l},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Fall gehörigen Werth von  $a$  durch  $a'$  bezeichnen,

$$a' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \cos \pi \frac{(\theta - \theta') i}{2l},$$

welcher letztere Werth für  $\lambda = \frac{1}{2}l$  in  $\frac{\alpha}{i} \cos \pi \frac{(\theta - \theta') i}{2l}$  übergeht.

Zweitens wenn die beiden in jedem Intervalle vorkommenden Eindrücke von entgegengesetzter Art sind. In diesem Falle ist  $\alpha' = -\alpha$ , so dafs man hat

$$tg 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta' i}{l}}$$

und nach gehöriger Reduction

$$tg 2\pi p = -tg \pi \frac{(\theta + \theta') i}{2l},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Falle gehörigen Werth von  $a$  durch  $a''$  bezeichnen,

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \sin \pi \frac{(\theta - \theta')i}{2l},$$

welcher letztere Werth für  $\lambda i = \frac{1}{2}l$  in  $\frac{\alpha}{i} \cdot \sin \pi \frac{(\theta - \theta')i}{2l}$  übergeht.

Hieraus fließen nun folgende besondere Sätze:

I. Für den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$  ist, hat

man  $i=1$ , also ist für ihn

$$a' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta - \theta'}{2l}$$

und

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta - \theta'}{2l};$$

dies zieht aber nach sich:

*α) Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge 2l, zwei Eindrücke von gleicher Art, Form, GröÙe und Stellung vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge*

*$\frac{1}{2l}$ , der am stärksten ist, wenn beide*

*Eindrücke gleichzeitig oder um den Abstand 2l von einander entfernt vorkommen, um so schwächer wird, je mehr sich der Abstand beider Eindrücke von einander einerseits von Null und andererseits von 2l entfernt, und endlich ganz verschwindet, wenn dieser Abstand gleich der halben Länge des Intervalls wird.*

*β) Wenn in jedem der aufeinander folgenden Zeitintervalle von der Länge 2l zwei Eindrücke von gleicher Form, GröÙe und Stellung, aber von entgegengesetzter Art vorkommen, so entsteht ein*

*Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$ , der am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander dem halben Intervalle gleichkommt, der in dem Maafse schwächer wird, als dieser*

*Abstand gröfser oder kleiner wird, der endlich ganz verschwindet, wenn dieser Abstand Null oder gleich  $2l$  wird.*

II. Für den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$  ist, hat man  $i=2$ , also ist für ihn

$$a' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 16\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{2\lambda}{l} \cdot \cos \pi \frac{2(\theta - \theta')}{2l}$$

und

$$a'' = \frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 16\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{2\lambda}{l} \cdot \sin \pi \frac{2(\theta - \theta')}{2l};$$

dies zieht aber nach sich:

- $\alpha$ ) Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge  $2l$ , zwei Eindrücke von gleicher Art, Form, Gröfse und Stellung vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$ , welcher am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander Null oder gleich  $l$ , oder auch gleich  $2l$  ist, der um so schwächer wird, je mehr sich dieser Abstand von einem der drei angegebenen Werthe entfernt, der endlich ganz verschwindet, wenn jener Abstand gleich  $\frac{1}{2}l$  oder gleich  $\frac{3}{2}l$  wird.
- $\beta$ ) Wenn in jedem der auf einander folgenden Zeitintervalle von der Länge  $2l$ , zwei Eindrücke von gleicher Form, Gröfse und Stellung, aber von entgegengesetzter Art vorkommen, so entsteht ein Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$ , der am stärksten ist, wenn der Abstand beider Eindrücke von einander  $\frac{1}{2}l$  oder  $\frac{3}{2}l$  ist, der um so schwächer wird, je mehr dieser Abstand sich von den genannten Gränzen entfernt, der endlich ganz verschwindet, wenn jener Abstand Null oder gleich  $l$ , oder auch gleich  $2l$  wird.

Es verdient hierbei bemerkt zu werden, dafs gerade

in dem Falle, wo der unter I. bezeichnete Ton verschwindet in solcher Art, daß doch noch zwei von einander verschiedene Eindrücke übrig bleiben, gerade der in II. beschriebene Ton seine größte Stärke erreicht.

7) Als dritte Anwendung der oben gegebenen allgemeinen Formeln wollen wir den Einfluß dreier in jedem Intervalle von der Länge  $2l$  vorkommender Eindrücke untersuchen. Der eine dieser Eindrücke werde dargestellt durch  $\alpha \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda}$ , der andere durch  $\alpha' \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda'}$ ,

der dritte durch  $\alpha'' \cdot \sin 2\pi \frac{t}{4\lambda''}$ , und der erstere dauere

nur von  $t=0$  bis  $t=2\lambda$ , der andere von  $t=0$  bis  $t=2\lambda'$ , der dritte von  $t=0$  bis  $t=2\lambda''$  an, wobei die Zeit  $t$  vom Anfange der Eindrücke hergenommen worden ist. Bezeichnen wir die Entfernung von der Mitte des Intervalls bis zur Mitte des ersten Eindrucks durch  $\theta$ , die bis zur Mitte des zweiten Eindrucks durch  $\theta'$ , die bis zur Mitte des dritten Eindrucks durch  $\theta''$ , und legen wir den Anfangspunkt der Zeit in die Mitte des Intervalls, so gilt bei der Aufsuchung von  $A_i$  und  $B_i$  hier von jedem der drei Ausdrücke ganz dasselbe, was in 5 von dem einen dort vorgekommenen nachgewiesen worden ist; es wird daher hier, den in 4 gegebenen Entwicklungen gemäß, jede der beiden Größen  $A_i$  und  $B_i$  eine Summe aus drei Theilen seyn, von denen der eine mit dem dort für  $A_i$  und  $B_i$  erhaltenen Ausdruck völlig identisch ist, und die andern beiden aus diesem sich herleiten lassen, dadurch daß man  $\alpha'$ ,  $\lambda'$ ,  $\theta'$  und  $\alpha''$ ,  $\lambda''$ ,  $\theta''$  setzt, wo dort  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  steht. Man erhält daher in unserm jetzigen Falle:

$$\begin{aligned} A_i = & \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta i}{l} \\ & + \frac{4\alpha'\lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda' i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l} \\ & + \frac{4\alpha''\lambda'' l}{\pi(l^2 - 4\lambda''^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda'' i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\theta'' i}{l}, \end{aligned}$$

und

$$B_i = \frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta i}{l} \\ + \frac{4\alpha' \lambda' l}{\pi(l^2 - 4\lambda'^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda' i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta' i}{l} \\ + \frac{4\alpha'' \lambda'' l}{\pi(l^2 - 4\lambda''^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda'' i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\theta'' i}{l}.$$

Beschränken wir uns auch hier wieder auf den Fall, wo  $\lambda = \lambda' = \lambda''$ , und bezeichnen der Kürze halber

$$\frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \text{ durch } \mathfrak{A}_i, \text{ so wird}$$

$$A_i = \mathfrak{A}_i \cdot \left( \alpha \cdot \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \alpha'' \cdot \cos \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)$$

und

$$B_i = \mathfrak{A}_i \cdot \left( \alpha \cdot \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cdot \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \alpha'' \cdot \sin \pi \frac{\theta'' i}{l} \right),$$

und als Folge davon (gemäß 4)

$$\operatorname{tg} 2\pi p = \frac{\alpha \cdot \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \alpha'' \cdot \cos \pi \frac{\theta'' i}{l}}{\alpha \cdot \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \alpha' \cdot \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \alpha'' \cdot \sin \pi \frac{\theta'' i}{l}}.$$

Dieser Werth von  $\operatorname{tg} 2\pi p$  giebt zu erkennen, daß wenn  $\theta, \theta', \theta''$  in allen Intervallen stets die gleichen Werthe beibehalten, auch  $p$  stets einerlei Werth annehmen wird, wenn  $\alpha, \alpha', \alpha''$  in jedem Intervall ein und dasselbe Verhältniß zu einander behaupten; es können mithin nur dann Töne aus den 3 in jedem Intervalle einerlei Stellung einnehmenden Eindrücken hervorgehen, wenn deren Stärke von Intervall zu Intervall die gleiche bleibt, oder von Intervall zu Intervall in demselben Verhältnisse sich abändert.

Fassen wir jetzt wieder den besondern, bei den Versuchen statt findenden Zustand ins Auge, wo alle Eindrücke einerlei Stärke besitzen, und unterscheiden wir dabei zwei Fälle:

Erstlich, wenn die 3 in jedem Intervalle vorkom-



menden Eindrücke überall von derselben Art sind. In diesem Falle ist  $\alpha'' = \alpha' = \alpha$ , so dafs man hat

$$\operatorname{tg} 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l}},$$

und nun wird (nach 4), wenn wir den zu diesem Fall gehörigen Werth von  $a$  durch  $a'$  bezeichnen

$$a' = \alpha \mathfrak{A}_i. \sqrt{\left\{ \left( \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 + \left( \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 \right\}}.$$

Zweitens, wenn einer von den 3 Eindrücken, wir nehmen an der zu  $\theta'$  gehörige, den beiden andern entgegengesetzt ist. In diesem Falle ist  $\alpha'' = -\alpha' = \alpha$ , wegen man hat

$$\operatorname{tg} 2\pi p = \frac{\cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l}}{\sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l}},$$

und nun wird, wenn wir den zu diesem Falle gehörigen Werth von  $a$  durch  $a''$  bezeichnen

$$a'' = \alpha \mathfrak{A}_i. \sqrt{\left\{ \left( \cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 + \left( \sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 \right\}}.$$

Setzen wir der Einfachheit wegen

$$\begin{aligned} & \left( \cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 \\ & + \left( \sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 = R' \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} & \left( \cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 \\ & + \left( \sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l} \right)^2 = R'', \end{aligned}$$

so hängt die aus der Veränderlichkeit von  $\theta, \theta', \theta''$ , d. h. aus der Aenderung in der Stellung der Eindrücke hervorgehende Aenderung in der GröÙe der Schwingungsweite sowohl, als in der Stärke des Tones in beiden Fällen bezüglich von den GröÙen  $R'$  und  $R''$  ab, und jene Elemente erhalten mit diesen GröÙen zugleich ihre größten oder kleinsten Werthe; um also die Fälle kennen zu lernen, in welchen die Stärke der Töne am größten oder am kleinsten wird, dürfen wir nur die größten und kleinsten Werthe von  $R'$  und  $R''$  aufsuchen. Zu diesem Ende wollen wir den Abstand der beiden äußersten Elemente in jedem Intervalle durch  $2\delta$  bezeichnen, und die Grenzen der Intervalle so wählen, daß ihre Mitte mitten zwischen jene beiden Eindrücke fällt; bezeichnen wir nun noch den Abstand des dritten Eindrucks von dieser Mitte durch  $\delta'$ , so ist  $\theta = -\delta$ ,  $\theta' = \delta'$  und  $\theta'' = \delta$ . Dieser Bezeichnung gemäß wird

$$R' = 4 \cdot \left( \cos \pi \frac{i\delta}{l} \right)^2 + 4 \cdot \cos \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \cos \pi \frac{i\delta'}{l} + 1$$

und

$$R'' = 4 \cdot \left( \cos \pi \frac{i\delta}{l} \right)^2 - 4 \cdot \cos \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \cos \pi \frac{i\delta'}{l} + 1$$

Die Bedingungen, unter welchen  $R'$  ein Größtes oder Kleinstes werden kann, sind:

$$\sin \pi \frac{i\delta}{l} \left( 2 \cos \pi \frac{i\delta}{l} + \cos \pi \frac{i\delta'}{l} \right) = 0$$

und

$$\cos \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0.$$

Die letztere verlangt, daß entweder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  oder  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  sey. Ist  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ , so giebt die erstere  $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ ; ist aber  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ , so giebt die erstere

$\cos \pi \frac{i\delta}{l} \pm \frac{1}{2} = 0$ , je nachdem  $\frac{i\delta'}{l}$  eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, oder auch  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ . Ist  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  und zugleich  $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ , so wird  $R' = 1$  und erhält weder einen größten noch einen kleinsten Werth; ist aber  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  und zugleich  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = \mp \frac{1}{2}$ , je nachdem  $\frac{i\delta'}{l}$  eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, so wird  $R' = 0$  und erhält einen kleinsten Werth; ist endlich  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  und zugleich  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ , so wird  $R' = 9$ , wenn  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  beide gerade oder beide ungerade ganze Zahlen sind, und erhält jetzt seinen größten Werth; dagegen erhält in diesem Falle  $R'$  weder einen größten noch einen kleinsten Werth, wenn von den beiden ganzen Zahlen  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  die eine gerade, die andere ungerade ist, in welchem Falle wieder  $R' = 1$  wird.

In gleicher Weise sind die Bedingungen, unter welchen  $R''$  ein Größtes oder Kleinstes wird

$$\sin \pi \frac{i\delta}{l} \cdot (2 \cos \pi \frac{i\delta}{l} - \cos \pi \frac{i\delta'}{l}) = 0$$

und

$$\cos \pi \frac{i\delta}{l} \cdot \sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0.$$

Die letztere verlangt, daß entweder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  oder  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  sey. Ist  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ , so giebt die erstere  $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ ; ist aber  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ , so giebt die erstere

$\cos \pi \frac{i\delta}{l} = \pm \frac{1}{2}$ , je nachdem  $\frac{i\delta'}{l}$  eine gerade oder ungerade ganze Zahl ist, oder auch  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$ . Ist  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  und zugleich  $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ , so erlangt  $R''$  weder einen größten noch einen kleinsten Werth; ist hingegen  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  und  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = +\frac{1}{2}$ , wenn  $\frac{i\delta'}{l}$  gerade ist, oder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = -\frac{1}{2}$ , wenn  $\frac{i\delta'}{l}$  ungerade ist, so erlangt  $R''$  in beiden Fällen einen kleinsten Werth und es ist  $R'' = 0$ ; ist endlich  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  und zugleich  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$ , so wird  $R'' = 9$  und erlangt einen größten Werth, wenn von den beiden ganzen Zahlen  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  die eine gerade die andere ungerade ist; sind dagegen  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  beide gerade oder beide ungerade ganze Zahlen, so wird  $R'' = 1$ , und nimmt dann weder einen größten noch einen kleinsten Werth an.

Aus vorstehenden Betrachtungen folgt:

- α) Wenn die drei in jedem Intervalle von der Länge  $2l$  vorkommenden Eindrücke gleichartig sind, so verschwindet der Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$ , wenn  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  und entweder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = -\frac{1}{2}$  im Falle  $\frac{i\delta'}{l}$  eine gerade ganze Zahl ist, oder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = +\frac{1}{2}$  im Falle  $\frac{i\delta'}{l}$  eine ungerade ganze Zahl ist; dagegen erlangt jener Ton seine größte Stärke, wenn  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  und zugleich  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$

ist, in dem Falle wo die ganzen Zahlen  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  entweder beide gerade oder beide ungerade sind.

- $\beta$ ) Wenn die drei in jedem Intervalle von der Länge  $2l$  vorkommenden Eindrücke ungleichartig sind, so verschwindet der Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$ , wenn  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  und entweder  $\cos \pi \frac{i\delta}{l} = +\frac{1}{2}$  im Falle  $\frac{i\delta'}{l}$  eine gerade ganze Zahl ist, oder  $\cos \pi \frac{i\delta'}{l} = -\frac{1}{2}$  im Falle  $\frac{i\delta'}{l}$  eine ungerade ganze Zahl ist; dagegen erlangt jener Ton seine größte Stärke, wenn  $\sin \pi \frac{i\delta}{l} = 0$  und zugleich  $\sin \pi \frac{i\delta'}{l} = 0$  ist, in dem Falle, wo von den beiden ganzen Zahlen  $\frac{i\delta}{l}$  und  $\frac{i\delta'}{l}$  die eine gerade, die andere ungerade ist.

8) Bringen wir diese allgemeinen Resultate in Anwendung auf jeden der einzelnen Töne, so finden wir:

I. In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{1}{2l}$  ist.

- $\alpha$ ) Wenn die 3 Eindrücke gleichartig sind: daß er verschwindet, wenn die Eindrücke um ein Drittheil des ganzen Intervalls von einander entfernt liegen; daß er dagegen am stärksten hervortritt, wenn alle drei Eindrücke in einem einzigen von dreifacher Stärke zusammenfließen.
- $\beta$ ) Wenn die drei Eindrücke ungleichartig sind: daß er verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Drittheil des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der ungleichartige mitten zwischen ihnen liegt; daß er da-

gegen am stärksten hervortritt, wenn die gleichartigen Eindrücke in einen einzigen von doppelter Stärke zusammenfließen, während der ungleichartige um das halbe Intervall von diesem entfernt liegt.

II. In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{2}{21}$  ist.

α) Wenn die drei Eindrücke gleichartig sind: dafs dieser Ton verschwindet, wenn zwei Eindrücke um ein oder zwei Drittheile des ganzen Intervalls von einander entfernt liegen und der dritte in die Mitte zwischen diesen beiden fällt, oder wenn zwei davon um ein Sechstel oder fünf Sechstel des ganzen Intervalls von einander abstehen, während der dritte um ein Viertel des ganzen Intervalls von ihrer Mitte entfernt ist; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn alle drei Eindrücke in einander fallen, oder wenn zwei davon in einen zusammenfließen, und der dritte von diesem um die Hälfte des Intervalls absteht.

β) Wenn die drei Eindrücke ungleichartig sind: dafs dieser Ton verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Sechstel oder um fünf Sechstel des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der ungleichartige mitten zwischen jenen liegt, oder wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein Drittel oder um zwei Drittel des ganzen Intervalls von einander entfernt stehen, während der ungleichartige um ein Viertel des Intervalls von der Mitte dieser beiden abliegt; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke in einen zusammenfließen, und der ungleichartige um ein Viertel des Intervalls von diesen absteht, oder wenn die gleichartigen Eindrücke um die Hälfte des Intervalls von einander ab-

stehen, während der ungleichartige mitten zwischen diese hinein fällt.

III. In Beziehung auf den Ton, dessen Schwingungsmenge  $\frac{3}{2}$  ist.

- a) Wenn die drei Eindrücke gleichartig sind: daß dieser Ton verschwindet, wenn zwei von diesen Eindrücken um zwei, oder vier, oder acht Neuntel des ganzen Intervalls von einander abstehen, und der dritte mitten zwischen diese beiden fällt, oder um ein Drittel des Intervalls von deren Mitte abliegt, oder wenn zwei davon um ein oder fünf, oder sieben Neuntel des Intervalls von einander abstehen, während der dritte um ein Sechstel, oder um die Hälfte des Intervalls von der Mitte dieser abliegt; daß er dagegen am stärksten hervortritt, wenn entweder alle drei Eindrücke zusammenfallen, oder wenn zwei davon zusammenfallen und der dritte um ein oder zwei Drittel des Intervalls von diesen absteht, oder auch wenn alle drei um ein Drittel des Intervalls von einander abliegen, endlich noch, wenn zwei davon um ein Drittel des Intervalls von einander abliegen, und der dritte um die Hälfte des Intervalls von der Mitte jener absteht, oder wenn zwei davon zusammenfallen, und der dritte um die Hälfte des Intervalls von diesen abliegt.
- β) Wenn die drei Eindrücke ungleichartig sind: daß dieser Ton verschwindet, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um ein, oder fünf, oder sieben Neuntel des Intervalls von einander abliegen, und der ungleichartige in die Mitte zwischen diese fällt, oder um ein Drittel des Intervalls von dieser Mitte absteht, oder wenn die beiden gleichartigen Eindrücke um zwei, oder vier, oder acht Neuntel des Intervalls von einander abliegen, und der ungleichartige Eindruck

*um ein Sechstel oder die Hälfte des Intervalls von deren Mitte absteht; dafs er dagegen am stärksten hervortritt, wenn die beiden gleichartigen Eindrücke entweder zusammenfallen oder um zwei Drittel des Intervalls von einander abste-  
hen, während der ungleichartige um ein Sechstel oder um die Hälfte des Intervalls von deren Mitte absteht, oder wenn die gleichartigen Eindrücke um ein Drittel des Intervalls von einander abste-  
hen, oder um das ganze Intervall aus einander rücken, während der ungleichartige Eindruck in deren Mitte liegt, oder von ihr um ein Drittel des Intervalls absteht.*

9) Die in Vorstehendem für einen, zwei und drei Eindrücke erhaltenen Resultate, in Bezug auf deren geringere oder gröfsere Fähigkeit einen Ton zu erzeugen, tragen so viel Reiz in sich, dafs ich nicht zweifle, man werde durch den Versuch ihre allgemeine Gültigkeit erproben. Gerade dieserwegen fühle ich mich bewogen, noch einige allgemeine Betrachtungen darüber hinzuzufügen, welche zu kennen dem Experimentator von Nutzen seyn dürfte. Um diefs mit Leichtigkeit thun zu können, bin ich gezwungen, ein Paar mathematischer Hilfssätze vorzuschicken. Zufolge sehr bekannter trigonometrischer Relationen hat man sowohl

$$\begin{aligned} \cos a + \cos(a+x) + \cos(a+2x) + \dots + \cos(a+(n-1)x) \\ = \frac{\cos\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right) \cdot \sin n \frac{x}{2}}{\sin \frac{x}{2}}, \end{aligned}$$

als auch

$$\begin{aligned} \sin a + \sin(a+x) + \sin(a+2x) + \dots + \sin(a+(n-1)x) \\ = \frac{\sin\left(a+(n-1)\frac{x}{2}\right) \cdot \sin n \frac{x}{2}}{\sin \frac{x}{2}}. \end{aligned}$$



Diese geben zu erkennen, daß so oft  $n\frac{x}{2}$  gleich  $\pi$  oder gleich  $2\pi$  oder gleich  $3\pi$  u. s. f. ist, die vorstehenden Summen von Cosinussen oder Sinussen stets Null seyn werden, weil dann  $\sin n\frac{x}{2} = 0$  ist. Diefß führt zu folgendem Satze:

- a) *Wenn die Winkel einer Summe von lauter Cosinussen oder lauter Sinussen eine arithmetische Reihe bilden, deren Differenz der so vielte Theil von  $2\pi$  oder  $4\pi$  oder  $6\pi$  u. s. f. ist, als die Summe Glieder hat, so wird diese Summe Null.*

Dieser Satz erleidet jedoch eine Ausnahme, welche eintritt, wenn  $\frac{x}{2}$  selbst gleich  $\pi$  oder  $2\pi$  oder  $3\pi$  u. s. f.

ist, denn dann wird sowohl  $\sin n\frac{x}{2}$  als  $\sin \frac{x}{2}$  der Null gleich, es nehmen daher jetzt obige Summen die Form  $\frac{0}{0}$  an, und geben, wenn man ihre Werthe den bekannten Regeln gemäß aufsucht,

$$\frac{n \cdot \cos \left( a + (n-1) \frac{x}{2} \right) \cdot \cos n \frac{x}{2}}{\cos \frac{x}{2}} \quad \text{für die Cosinusreihe}$$

$$\frac{n \cdot \sin \left( a + (n-1) \frac{x}{2} \right) \cdot \cos n \frac{x}{2}}{\cos \frac{x}{2}} \quad \text{für die Sinusreihe,}$$

so oft  $\frac{x}{2}$  einen der Werthe  $\pi$ ,  $2\pi$ ,  $3\pi$  ... annimmt.

Hieraus fließt folgender besondere Satz:

- b) *So oft  $\frac{x}{2}$  ein Vielfaches von  $\pi$  wird, nimmt obige Summe der Cosinusreihe stets den Werth  $n \cdot \cos a$ , und obige Summe der Sinusreihe nimmt unter den gleichen Umständen jedesmal den Werth  $n \cdot \sin a$  an.*

10) Fassen wir nun den allgemeineren Fall in's Auge,

wo gleich grofse und gleichartige Eindrücke von derselben Form in einem Intervalle von der Länge  $2l$  in beliebiger Anzahl, die wir durch  $n$  bezeichnen wollen, vorkommen, so läfst sich schon aus dem in 5, 6 und 7 Vorgekommenen ohne Mühe entnehmen, dafs man in diesem Falle haben werde:

$$\left. \begin{aligned} A_i &= \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \left( \cos \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \cos \pi \frac{\theta_2 i}{l} \right. \\ &\quad \left. + \cos \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \cos \pi \frac{\theta_n i}{l} \right) \\ \text{und} \\ B_i &= \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \left( \sin \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \sin \pi \frac{\theta_2 i}{l} \right. \\ &\quad \left. + \sin \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \sin \pi \frac{\theta_n i}{l} \right) \end{aligned} \right\} (\S)$$

wenn wir, wie schon in 7 geschehen ist, der Kürze halber

$$\frac{4\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} = \mathfrak{A}_i$$

setzen, und durch  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots \theta_n$  die Entfernungen der auf einander folgenden Eindrücke von der Mitte jenes Intervalls bezeichnen. Bilden nun die ihrer Gröfse nach geordneten Zahlen  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots, \theta_n$  eine arithmetische Reihe, deren Differenz  $d$  seyn mag, so thun dies auch die in obigen für  $A_i$  und  $B_i$  gegebenen Ausdrücken vorkommenden Winkel; man kann daher (nach 9) die hier vorkommenden Summen der Cosinuse und Sinuse angeben, und findet so

$$\left. \begin{aligned} A_i &= \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\cos \frac{i\pi}{l} \left( \theta_1 + (n-1) \frac{d}{2} \right) \cdot \sin \frac{i\pi}{l} \cdot \frac{nd}{2}}{\sin \frac{i\pi}{l} \cdot \frac{d}{2}} \\ \text{und} \\ B_i &= \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\sin \frac{i\pi}{l} \left( \theta_1 + (n-1) \frac{d}{2} \right) \cdot \sin \frac{i\pi}{l} \cdot \frac{nd}{2}}{\sin \frac{i\pi}{l} \cdot \frac{d}{2}} \end{aligned} \right\} (\S)$$

Diese Ausdrücke gehen, wenn der Abstand der Eindrücke von einander, nämlich  $d = \frac{2l}{n}$  ist, über in:

$$A_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\cos\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{n}\right) \cdot \sin i\pi}{\sin \frac{i\pi}{n}}$$

und

$$B_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\sin\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{n}\right) \cdot \sin i\pi}{\sin \frac{i\pi}{n}}$$

und zeigen, daß unter solchen Umständen  $A_i$  und  $B_i$  Null werden, wenn nicht  $i=n$  oder ein Vielfaches von  $n$  ist, in welchem Falle man nach dem in 9 Gesagten

$A_i = \alpha n \cdot \mathfrak{A}_i \cos \frac{i\pi\theta_1}{l}$  und  $B_i = \alpha n \cdot \mathfrak{A}_i \sin \frac{i\pi\theta_1}{l}$  erhält. Hieraus ergibt sich der nachstehende Satz:

- a) Wenn die in jedem Intervalle vorkommenden  $n$  Eindrücke um den  $n$ ten Theil des Intervalls von einander abstehen, so kann aus ihnen kein anderer Ton entstehen, als die, deren Schwingungsmengen  $\frac{1}{d}, \frac{2}{d}, \frac{3}{d}$  u. s. f. sind, wobei  $d$  den Abstand zweier Eindrücke von einander vorstellt.

Man könnte hiernach versucht werden, Roeber's oben in 1 mitgetheilte, und offenbar zu weite Definition des Tones dahin zu beschränken, daß die beliebigen Impulse nicht solche seyn dürfen, welche selbst wieder in acquidistante und unter einander gleiche Impulse zerlegt werden können; allein schon die in 6 und 7 untersuchten Fälle haben uns gezeigt, daß außerdem noch in vielen andern Fällen der Ton unmöglich werden könne. Im Allgemeinen wird bei  $n$  gleichartigen und gleichen Eindrücken der Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$  in so

vielen Fällen unmöglich, als sich verschiedene naturgemäße Werthe für  $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots, \theta_n$  angeben lassen, welche den beiden Bedingungen

$$0 = \cos \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \cos \pi \frac{\theta_2 i}{l} + \cos \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \cos \pi \frac{\theta_n i}{l}$$

und

$$0 = \sin \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \sin \pi \frac{\theta_2 i}{l} + \sin \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \sin \pi \frac{\theta_n i}{l}$$

genügen, während einer von jenen Werthen als gegeben angesehen wird. Man kann nämlich anstatt der beiden vorstehenden Bedingungen auch die eine

$$0 = \left( \cos \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \cos \pi \frac{\theta_2 i}{l} + \cos \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \cos \pi \frac{\theta_n i}{l} \right)^2 + \left( \sin \pi \frac{\theta_1 i}{l} + \sin \pi \frac{\theta_2 i}{l} + \sin \pi \frac{\theta_3 i}{l} \dots + \sin \pi \frac{\theta_n i}{l} \right)^2$$

setzen, und dieser die nachstehende Form geben:

$$\begin{aligned} 0 = & \cos \pi \frac{(\theta_1 - \theta_1) i}{l} + \cos \pi \frac{(\theta_2 - \theta_1) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_3 - \theta_1) i}{l} \dots + \cos \pi \frac{(\theta_n - \theta_1) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_1 - \theta_2) i}{l} + \cos \pi \frac{(\theta_2 - \theta_2) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_3 - \theta_2) i}{l} \dots + \cos \pi \frac{(\theta_n - \theta_2) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_1 - \theta_3) i}{l} + \cos \pi \frac{(\theta_2 - \theta_3) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_3 - \theta_3) i}{l} \dots + \cos \pi \frac{(\theta_n - \theta_3) i}{l} \\ & \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_1 - \theta_n) i}{l} + \cos \pi \frac{(\theta_2 - \theta_n) i}{l} \\ & + \cos \pi \frac{(\theta_3 - \theta_n) i}{l} \dots + \cos \pi \frac{(\theta_n - \theta_n) i}{l}, \end{aligned}$$

welche durch den bloßen Anblick zu erkennen giebt, daß in der That nur  $n-1$  unabhängige Größen im Bereiche

reiche jener Bedingungen liegen, welches daher kommt, daß die  $n$  Eindrücke, ohne ihre relative Stellung zu verändern, in dem Intervalle beliebig verschoben werden können.

Wenn zwar nicht alle  $n$  Eindrücke um den  $n$ ten Theil des Intervalls von einander abstehen, aber doch  $m$  davon um den  $m$ ten Theil des Intervalls, so ist die Summe der auf diese sich beziehenden Cosinuse und Sinuse in den Ausdrücken für  $A_i$  und  $B_i$  Null, so lange nicht  $i=m$  oder ein Vielfaches von  $m$  ist; ist aber  $i=m$  oder ein Vielfaches von  $m$ , so ist die Summe der auf sie sich beziehenden Cosinuse gleich  $m \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l}$ ,

und die Summe ihrer Sinuse gleich  $m \cdot \sin \pi \frac{\theta' i}{l}$ , wenn man unter  $\theta'$  den kleinsten der zu ihnen gehörigen Werthe von  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  versteht. Hieraus fließt folgender Satz:

- b) Wenn unter den  $n$  gleichen und gleichartigen Eindrücken des Intervalls von der Länge  $2l$ , eine Gruppe von  $m$  Eindrücken sich vorfindet, welche um die Strecke  $\frac{2l}{m}$  von einander abstehen, so kann diese bei der Untersuchung aller jener Töne, deren Schwingungsmenge nicht  $\frac{m}{2l}$ , oder  $\frac{2m}{2l}$ , oder  $\frac{3m}{2l}$  u. s. f. ist, ganz außer Acht gelassen werden, weil sie nur auf die hier angezeigten Töne einen Einfluss hat; und bei der Untersuchung dieser Töne kann man in den Ausdrücken für  $A_i$  und  $B_i$  anstatt der Summe der auf jene Eindrücke sich beziehenden Cosinuse einfach  $m \cdot \cos \pi \frac{\theta' i}{l}$ , so wie anstatt der Summe der Sinuse einfach  $m \cdot \sin \pi \frac{\theta' i}{l}$  schreiben, unter  $\theta'$  den kleinsten der zu ihnen gehörigen Werthe von  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  verstanden.

Dieser Satz giebt in vielen Fällen eine große Vereinfachung der Behandlung an die Hand, und ist anwendbar nicht nur wenn eine, sondern auch wenn mehrere Gruppen von der beschriebenen Art vorhanden sind.

Nun wollen wir den Fall betrachten, wo die ihrer Größe nach geordneten  $n$  Werthe  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  zwar wieder eine arithmetische Reihe bilden, ihr Unterschied  $d$  aber nicht wie eben  $\frac{2l}{n}$ , sondern  $\frac{2l}{p}$  ist, wobei  $p$  eine ganze Zahl vorstellt, die größer als  $n$  ist. In diesem Falle hat man in den Ausdrücken (Q)  $\frac{1}{p}$  für  $d$  zu setzen, weshalb sie werden:

$$A_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\cos\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{p}\right) \cdot \sin\frac{i\pi n}{p}}{\sin\frac{i\pi}{p}}$$

und

$$B_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\sin\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{i\pi(n-1)}{p}\right) \cdot \sin\frac{i\pi n}{p}}{\sin\frac{i\pi}{p}}.$$

So oft also  $i=p$  oder ein Vielfaches von  $p$  ist, wird gleichzeitig  $\sin\frac{i\pi n}{p}=0$  und  $\sin\frac{i\pi}{p}=0$ , es tritt also der in 9. b. angezeigte Fall ein, d. h. es wird

$$A_i = n\alpha \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \cos\frac{i\pi\theta_1}{l}, \quad B_i = n\alpha \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \sin\frac{i\pi\theta_1}{l},$$

und hierin liegt nachstehender Satz:

- c) Wenn die  $n$  gleichen und gleichartigen Eindrücke des Intervalls von der Länge  $2l$  in dem Abstände  $d$  von einander liegen, und es ist  $2l=(n+m)d$ , wobei  $m$  eine ganze Zahl vorstellt, so geben diese  $n$  Eindrücke die Töne von der Schwingungsmenge  $\frac{1}{d}, \frac{2}{d}, \frac{3}{d}, \dots$  gerade so, als ob  $n+m$  solcher

Eindrücke das Intervall erfüllten, nur mit einer in dem Verhältniß  $\frac{n}{n+m}$  verminderten Schwingungsweite. Ausser diesen Tönen können aber auch noch alle übrigen zu diesem Intervalle gehörigen Töne, obschon mit verhältnißmäfsig geringerer Stärke, zu Stande kommen.

Wenn unter den hier obwaltenden Umständen  $n$  und  $p$  einen gemeinschaftlichen Theiler  $q$  haben, so wird  $\sin \frac{i\pi n}{p} = 0$  jedesmal, wenn nur  $i$  ein Vielfaches von  $\frac{p}{q}$  oder  $\frac{p}{q}$  selbst ist, aber  $\sin \frac{i\pi}{p}$  wird nicht Null, so oft dieses Vielfache nicht zugleich auch ein Vielfaches von  $p$  oder  $p$  selbst ist; es tritt dann der in 9. a. besprochene Fall ein, wodurch man zu folgendem Satze geführt wird:

d) Ist alles wie in c., haben aber  $m$  und  $n$  den gemeinschaftlichen Theiler  $q$ , so gilt alles dort Gesagte, nur mit dem Unterschiede, dafs jetzt alle jene Töne, deren Schwingungsmengen  $\frac{1}{dq}$  oder ein

Vielfaches davon sind, ohne zugleich auch  $\frac{1}{d}$  oder ein Vielfaches davon zu seyn, durchaus nicht entstehen können.

Zuletzt wollen wir noch den Fall untersuchen, wo die ihrer Gröfse nach geordneten  $n$  Werthe  $\theta_1, \theta_2, \theta_3 \dots$  zwar wieder eine arithmetische Reihe bilden, deren Unterschied aber nicht wie eben  $\frac{2l}{p}$ , sondern  $\frac{2lr}{p}$  ist, wobei  $r$  und  $p$  relative Primzahlen vorstellen, und  $p$  gröfser als  $nr$  seyn mufs. In diesem Falle hat man in den Ausdrücken ( $\S$ )  $\frac{r}{p}$  für  $\frac{d}{2l}$  zu setzen, weshalb sie werden:

$$A_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\cos\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{ir\pi(n-1)}{p}\right) \cdot \sin\frac{irn\pi}{p}}{\sin\frac{ir\pi}{p}}$$

und

$$B_i = \alpha \mathfrak{A}_i \cdot \frac{\sin\left(\frac{i\pi\theta_1}{l} + \frac{ir\pi(n-1)}{p}\right) \cdot \sin\frac{irn\pi}{p}}{\sin\frac{ir\pi}{p}}.$$

So oft also  $i$  gleich  $p$  oder ein Vielfaches von  $p$  ist, wird gleichzeitig sowohl  $\sin\frac{irn\pi}{p} = 0$  als  $\sin\frac{ir\pi}{p} = 0$ , es tritt also der in 9. b. behandelte Fall auf, d. h. es wird

$$A_i = n\alpha \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \cos\frac{i\pi\theta_1}{l}, \quad B_i = n\alpha \cdot \mathfrak{A}_i \cdot \sin\frac{i\pi\theta_1}{l},$$

und hierin spricht sich folgender Satz aus:

- e) Wenn die  $n$  gleichen und gleichartigen Eindrücke des Intervalls von der Länge  $2l$  in dem Abstände  $rd'$  aus einander liegen, und es ist  $2l = (nr + m)d'$ , wobei  $m$  eine ganze Zahl vorstellt, die mit  $r$  keinen gemeinschaftlichen Theiler hat, so geben diese  $n$  Eindrücke alle jene Töne, deren Schwingungsmengen  $\frac{1}{d}, \frac{2}{d}, \frac{3}{d} \dots$  sind, gerade so als ob  $nr + m$  solcher Eindrücke in dem Abstände  $d'$  das Intervall erfüllen, jedoch mit einer in dem Verhältniß  $\frac{n}{nr + m}$  verminderten Schwingungsweite. Außer diesen Tönen können aber auch noch alle übrigen zu diesem Intervalle gehörigen Töne, ob schon nur mit verhältnißmäßig geringerer Stärke, zu Stande kommen.

Wenn unter den hier obwaltenden Umständen  $n$  und  $p$  einen gemeinschaftlichen Theiler  $q$  haben, so wird  $\sin\frac{irn\pi}{p} = 0$  jedesmal, wenn nur  $i$  gleich  $\frac{p}{q}$  oder ein



Vielfaches von  $\frac{p}{q}$  ist, aber  $\sin \frac{ir\pi}{p}$  wird nicht Null, so oft dieses Vielfache nicht zugleich  $p$  oder ein Vielfaches von  $p$  ist; es tritt dann der in 9. a. verhandelte Fall ein, wodurch man auf nachstehenden Satz stößt:

f) *Ist alles wie in e., haben aber  $m$  und  $n$  den gemeinschaftlichen Theiler  $q$ , so gilt noch alles dort Gesagte, nur mit dem Unterschiede, dafs jetzt alle jene Töne, deren Schwingungsmengen  $\frac{1}{d'q}, \frac{2}{d'q}, \frac{3}{d'q}, \dots$  sind, ohne zugleich auch  $\frac{1}{d'}$  oder ein Vielfaches davon zu seyn, durchaus nicht entstehen können.*

11) Es liefsen sich ähnliche Sätze, wie die in voriger Nummer, auch für solche Fälle aufstellen, wo Eindrücke von entgegengesetzter Art in dem Intervalle von der Länge  $2l$  vorkommen; es wird indessen zweckmäßiger seyn, anstatt ihrer folgende sehr einfache aufzustellen, die sie entbehrlich machen.

Zuvörderst springt in die Augen, dafs da, wo alle in dem Intervalle vorkommenden Eindrücke von derselben Form und Gröfse sind, und es gesellt sich zu ihnen ein neuer von derselben Form und Gröfse, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls  $\theta$  seyn mag; so fügt dieser neu hinzugekommene Eindruck in die zu  $\alpha\mathfrak{A}_i$  gehörigen Factoren der Ausdrücke ( $\S$ ) entweder die Theile  $+\cos \pi \frac{\theta i}{l}$  und  $+\sin \pi \frac{\theta i}{l}$  oder die Theile  $-\cos \pi \frac{\theta i}{l}$  und  $-\sin \pi \frac{\theta i}{l}$  hinzu, je nachdem er von der einen oder von der entgegengesetzten Art ist. Kommen also zwei neue von derselben Form und Gröfse, aber von entgegengesetzter Art hinzu, deren Abstand von der Mitte des Intervalls der gleiche ist, d. h. welche an einer und derselben Stelle liegen, so sind die in jenen Factoren vor-

fallenden Aenderungen jetzt  $\cos \pi \frac{\theta i}{l} - \cos \pi \frac{\theta i}{l}$  und  $\sin \pi \frac{\theta i}{l} - \sin \pi \frac{\theta i}{l}$ , d. h. die Ausdrücke (†) werden durch das Hinzukommen von zwei solchen neuen Eindrücken durchaus nicht verändert. Hieraus folgt der Satz:

- a) *Es ist unter allen Umständen erlaubt, zu den schon vorhandenen Eindrücken eines Intervalls zwei neue gleiche und entgegengesetzte Eindrücke hinzuzufügen, wenn man nur beiden eine und dieselbe Stelle anweist; und eben so kann man da, wo sich unter besondern Umständen zwei gleiche und entgegengesetzte, auf dieselbe Stelle sich beziehende Eindrücke herausstellen, diese unbeschadet aller Resultate aus der Betrachtung weglassen.*

Wichtiger als der vorstehende Satz sind folgende Eigenschaften entgegengesetzter Eindrücke:

- b) *Man kann anstatt eines Eindrucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls  $\theta$  ist, bei der Aufsuchung des Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$ , so oft  $i$  eine ungerade Zahl ist, den entgegengesetzten von derselben Form und Gröfse setzen, dessen Entfernung von der Mitte des Intervalls  $l + \theta$  oder  $-l + \theta$  ist; denn man hat stets*

$$\cos \pi \frac{(\pm l + \theta)i}{l} = -\cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin \pi \frac{(\pm l + \theta)i}{l} = -\sin \pi \frac{\theta i}{l},$$

so oft  $i$  eine ungerade Zahl ist.

- c) *Man kann anstatt eines Eindrucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls  $\theta$  ist, bei der Aufsuchung des Tones von der*

Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$ , so oft  $i$  das Doppelte einer ungeraden Zahl ist, den entgegengesetzten von derselben Form und GröÙe setzen, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls  $\frac{1}{2}l + \theta$  oder  $-\frac{1}{2}l + \theta$  ist; denn man hat stets

$$\cos \pi \frac{(\pm \frac{1}{2}l + \theta)i}{l} = -\cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin \pi \frac{(\pm \frac{1}{2}l + \theta)i}{l} = -\sin \pi \frac{\theta i}{l},$$

wenn  $i$  eine doppelte ungerade Zahl ist.

- d) Endlich kann man allgemein anstatt eines Ein-drucks von bestimmter Art, dessen Abstand von der Mitte des Intervalls  $\theta$  ist, bei der Aufsuchung des Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$ , so oft  $i$  ein Product aus  $2^m$  in eine ungerade Zahl ist, wobei  $m$  eine ganze positive Zahl vorstellt, den entgegengesetzten von derselben Form und GröÙe setzen, dessen Entfernung von der Mitte des Intervalls  $\frac{l}{2^m} + \theta$  oder  $-\frac{l}{2^m} + \theta$  ist, denn man hat stets

$$\cos \pi \frac{(\pm \frac{l}{2^m} + \theta)i}{l} = -\cos \pi \frac{\theta i}{l}$$

und

$$\sin \pi \frac{(\pm \frac{l}{2^m} + \theta)i}{l} = -\sin \pi \frac{\theta i}{l},$$

wenn  $i$  ein Product aus  $2^m$  in eine ungerade Zahl ist.

Um sich von der Wirksamkeit der hier unter *b.* und *c.* aufgestellten Sätze einen klaren Begriff zu verschaffen, darf man nur mit ihrer Hilfe alle in 6 und 7 unter dem Buchstaben  $\beta$  stehenden Sätze aus denen unter  $\alpha$  gegebenen herleiten, oder umgekehrt.

12) Es liegt mir jetzt noch ob, den Nachweis zu liefern, wie die in 2 mitgetheilten Seebeck'schen Versuche aus Vorstehendem ihre Erklärung schöpfen.

Was die dort unter *a.* und *b.* hingestellten anlangt, so ergeben sie sich unmittelbar aus 5. *α.* und 5. *β.* und aus 6. I. *β.*, wenn man damit 11. *α.* in Verbindung bringt, und dabei die Schwingungsrichtungen als gleich oder nahe gleich annimmt, weil unsere Betrachtungen nur diesen Fall im Auge behielten.

Was die unter 2. *c.* stehenden Versuche betrifft, so finden sie in 6. I. *α.* und 6. II. *α.* ihre vollständige Erklärung, denn nicht nur ist dort die Ursache des gleichzeitigen Auftretens der beiden Töne  $t+t'$  und  $\frac{t+t'}{2}$  aufgedeckt, sondern zugleich auch der Wechsel in der Stärke beider Töne nachgewiesen worden.

Was die unter 2. *d.* stehenden Versuche angeht, so finden diese in 8. I. *α.*, 8. II. *α.* und 8. III. *α.* ihren Grund; denn dort ist das Auftreten der beiden Töne  $t+t'+t''$  und  $\frac{t+t'+t''}{3}$  unter den bei den Versuchen obwaltenden Umständen dargethan, und auch der Wechsel in der relativen Stärke beider Töne bei veränderter Stellung der Löcher findet sich erklärt, und was die Abwesenheit des Tones  $\frac{t+t'+t''}{2}$  betrifft, so kann diese nicht befremden, da dieser Ton nur sehr schwach sich zeigen kann, indem die Umstände des Versuches zu weit von den Bedingungen seiner größten Stärke abliegen, als dafs er nicht in seiner tiefern Octave verloren gehen sollte, wie weiter unten noch ausführlicher dargethan werden wird.

Der unter 2. *e.* verzeichnete Versuch ist für unsere Darlegung der Sache von besonderem Interesse. Nach unserer Definition des Tones nämlich kann hier, wo die Löcher regellos, jedoch so gestellt sind, dafs ihr Abstand sich nicht sehr von einem Mittelwerth entfernt, nur die

ganze L cherreihe als Intervall gedacht werden, weil nur sie sich regelmässig wiederholt, darum können, wenn man sich obige für 2 und 3 Eindrücke in jedem Intervalle gültigen Betrachtungen auf so viele Eindrücke ausgedehnt denkt, als Löcher in der ganzen L cherreihe sind, ausser dem Tone, dessen Schwingungsmenge jenem mittlern Abstande entspricht, noch alle die auftreten, deren Schwingungsmengen  $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4} \dots \frac{1}{n}$  von jener sind, wenn  $n$  die

Anzahl der Löcher in der ganzen Reihe vorstellt. Offenbar kann ein Theil von diesen Tönen schon ihrer allzu grossen Tiefe halber nicht gehört werden, und die dem höchsten Tone näher liegenden können wegen der Regellosigkeit in der Stellung der Löcher nicht wohl zu Stande kommen; denn wenn an einer Stelle der Reihe die Löcher von ihrer gleichen Entfernung abweichen, und eine solche Stellung annehmen, wobei je zwei die tiefere Octave bilden müssten, wenn die gleiche Stellung periodisch sich fort erhielte, wird diese Möglichkeit sogleich wieder durch einen Wechsel in der Stellung aufgehoben und vielleicht durch den Anfang eines andern tiefern Tones ersetzt, wenn z. B. je drei Löcher von da ab einerlei Stellung annehmen, der sich aber seinerseits eben so wenig wie der vorige erhalten kann. Es kann sich jeder solche tiefere Ton dem Ohre nur andeuten, aber nicht zur Klarheit bringen; nur der höchste eine Ton macht hiervon eine Ausnahme, weil für ihn die Bedingung der Entstehung und Erhaltung stets vorhanden ist. So erklärt sich das isolirte Auftreten dieses einen Tons, und sogar dessen von Seebeck ihm zugeschriebene Unvollkommenheit wird durch die Aufeinanderfolge von sich verdrängenden Anfängen der tiefern Töne begreiflich. Auf solche Weise stellt sich dieser Versuch gewissermassen als Zeuge für unsere Definition des Tones, der Annahme gegenüber, dafs kein vollständiger Synchronismus der Tonwellen zur Entstehung des Tones er-

forderlich sey; denn wenn der höchste Ton sich bilden kann trotz des ungleichen Abstandes der Löcher, warum sollte der um eine Octave tiefere sich nicht bilden können, trotz der ungleichen Stellung von je zwei und zwei Löchern, wenn man die Entstehung des erstern aus einem Nichtsynchronismus seiner Bestandtheile erklären wollte? Oder ist vielleicht die Ungleichheit von je zwei zu je zwei Löchern gröfser, als die von einem Loch zum andern?

Die unter 2. *f.* beschriebenen Erscheinungen sind eine nothwendige Folge der in 10. *c.* entwickelten Eigenschaften von Eindrücken, welche die in diesen Versuchen gewählte Stellung einnehmen.

Hinsichtlich der in 2. *g.* erwähnten Versuche hegt Seebeck selber noch einige Zweifel, weshalb auch wir auf sie kein grofses Gewicht legen können. Das Erscheinen desjenigen Tones, welcher dem gemeinsamen Maafse von  $t$  und  $t'$  entspricht, ist durch die in 10. *c.* entzifferte Eigenschaft solcher Eindrücke aufgeklärt, aber das Auftreten des der Schwingungsdauer  $t$  entsprechenden Tones, wenn  $t'$  kein Vielfaches von  $t$  ist, und die Anordnung der Löcher in jedem Felde der Scheibe völlig die gleiche war, bleibt unerklärt, wenn nicht etwa auch hier der sogleich zu besprechende Umstand eintritt.

Was endlich den in 2. *h.* niedergelegten Versuch angeht, dessen Gelingen unter allen Umständen von Seebeck ausdrücklich hervorgehoben wird, so ist dieser zwar auch nicht in unsern aufgestellten Formeln enthalten, aber er kann nichts desto weniger im Sinne unserer Definition des Tones gedeutet werden. Man erinnere sich hier an den bekannten Savart'schen Versuch, wo derselbe den Ton durch die Zähne eines Rades sich bilden liefs, und nach und nach einen immer gröfsern Theil der Zähne von dem Rade wegnahm, bis endlich nur noch zwei zunächst bei einander stehende Zähne im Rade übrig blieben, dessen ungeachtet aber fortwährend denselben Ton vernahm, wenn das Rad stets mit derselben Geschwin-

digkeit umgedreht wurde. Savart schloß daraus, daß zwei einander folgende Stöße oder Schläge hinreichend sind, einen vergleichbaren Ton zu bilden, oder, um deutlicher zu reden, daß zwei auf einander folgende Tonwellen dem Ohre zur Bestimmung der Höhe dieses Tones genügen. Dieser von Savart aus dem erwähnten Versuche gezogene Schluß ist unserer Herleitung solcher Töne zufolge nicht zulässig, weil bei diesem Savart'schen Versuche sowohl, als bei jenen von Seebeck angestellten Versuchen, welche in 2. f. beschrieben stehen, der beobachtete Ton *ganz unabhängig von der Anzahl von auf einander folgenden Tonwellen, welche das Ohr zur Erfassung seiner Höhe nöthig hat, sich zeigen muß*, wie unmittelbar aus 10. c. sich entnehmen läßt. Was aber jener Savart'sche Versuch noch ganz unerledigt gelassen hat, das scheint durch die in Rede stehenden, unter 2. h. und vielleicht auch 2. g. beschriebenen Versuche Seebeck's zur Gewißheit erhoben werden zu können. In der That kann hier im Allgemeinen so wenig wie in 2. g. der Ton *t* sich bilden in regelrechter Weise; wenn er nun aber doch gehört wird, so würde sich dadurch sein Heraustreten aus der Regel laut genug ankündigen. Ein solches Heraustreten aus der Regel fände aber statt, wenn jede Gruppe der gleichweit aus einander liegenden Eindrücke für sich einen Ton zu liefern im Stande wäre, so daß das Ohr diese einzelnen, nicht unter sich zu einem Ton streng verbundenen Töne von einerlei Höhe in sich aufnähme; etwa so, wie wenn ein und derselbe Ton von zwei Instrumenten zugleich in unser Ohr gelangt, so zwar daß immer das eine ihn giebt unmittelbar vor oder nach dem Aufhören des andern.

13) Ich kann diese Abhandlung nicht schließen, ohne zuvor noch ein Paar Worte über die Stärke der auf sirrenische Weise entstehenden Töne hinzuzufügen. Zuerst verdient eine bei so sich bildenden Tönen stets vorhandene Eigenthümlichkeit unsere volle Aufmerksamkeit. Ge-

hen wir auf 6 zurück, wo zwei in jedem Intervalle vorkommende Eindrücke untersucht worden sind, und bestimmen wir die Schwingungsweite des Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$  für den Fall, wo er am stärksten ist, so finden wir sie

$$\frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 16\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{2\lambda}{l},$$

also gerade so groß, wie sie sich aus 5 für den Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$  ergeben hätte, wenn in dem Intervalle von der Länge  $2l$  nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen  $\alpha$  aber die doppelte Größe von dem der beiden vorigen Eindrücke angenommen hätte. Gehen wir auf 7 zurück, wo drei in jedem Intervalle vorkommende Eindrücke untersucht worden sind, und bestimmen wir die Schwingungsweite des Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{3}{2l}$  für den Fall, wo er am stärksten ist, so finden wir sie, weil in diesem Falle, wie dort gezeigt worden ist,  $R'$  sowohl als  $R''$  den Werth 9 annimmt

$$3\alpha \cdot \mathfrak{A}_3 \text{ oder } \frac{12\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 36\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{3\lambda}{l},$$

also gerade so groß, wie sie sich aus 5 für den Ton von der Schwingungsmenge  $\frac{3}{2l}$  ergeben hätte, wenn in dem Intervalle von der Länge  $2l$  nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen  $\alpha$  aber die dreifache Größe von dem der drei vorigen Eindrücke angenommen hätte. Eben so erhalten wir hier für die Schwingungsweite des Tones, dessen Schwingungsmenge  $\frac{2}{2l}$  ist, in dem Falle, wo er seine größte Stärke erlangt, den Werth

$$3\alpha \cdot \mathfrak{A}_2 \text{ oder } \frac{12\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 16\lambda^2)} \cdot \cos \pi \frac{2\lambda}{l},$$

also gerade so groß, wie sie sich aus 5 ergeben hätte,



wenn in dem Intervalle von der Länge  $2l$  nur ein Eindruck vorhanden gewesen wäre, dessen  $\alpha$  aber die dreifache Gröfse von dem der drei Eindrücke angenommen hätte. Diese Eigenthümlichkeit ist allgemein und hängt von der Form der Eindrücke keineswegs ab; sie läßt sich so aussprechen:

- a) Wenn in einem Intervalle von der Länge  $2l$ , beliebig aber in jedem Intervalle gleich gestellte Eindrücke von einerlei Form und Gröfse vorkommen, so kann die Schwingungsweite des daraus hervorgehenden Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$  die des Tones von der gleichen Schwingungsmenge nie übersteigen, welcher aus einem einzigen Eindrucke hervorginge, der jene  $n$  Eindrücke als Summe in sich vereinigte.

Dieser Satz, welcher sich auch leicht aus den in 10 gegebenen allgemeinen Formeln ableiten läßt, giebt zu erkennen, daß sich die Grenze der Stärke, mit welcher die Töne aus beliebig gruppirten Eindrücken hervorgehen können, immer leicht aus der Stärke der Töne von gleich weit von einander abstehenden Eindrücken entnehmen läßt, weshalb wir diese letztere Abhängigkeit vorzugsweise ins Auge zu fassen haben.

Stehen die Eindrücke gleich weit von einander ab, und ist dieser Abstand gleich  $2l$ , so ist nach 5 die Schwingungsweite des aus diesen Eindrücken hervorgehenden Tones von der Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$

$$\frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4\lambda^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l}.$$

Ist nun  $\lambda i$  sehr klein in Vergleich zu  $l$ , so kann man ohne fühlbaren Fehler 1 für  $\cos \pi \frac{\lambda i}{l}$  und  $l^2$  für  $l^2 - 4\lambda^2 i^2$  setzen, dann aber wird sie

$$\frac{4\alpha\lambda}{\pi l}.$$

Hieraus fließt folgender Satz:

- b) *Wenn die gleich weit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke sehr kurz sind in Vergleich zu diesem Abstand, so haben vom tiefsten Tone aufwärts alle höhern, so lange wenigstens als  $i\lambda$  noch sehr klein in Vergleich zu  $l$  bleibt, dieselbe Schwingungsweite als der tiefere. Dieß zieht aber nach sich, daß in einem solchen Falle die höhern Töne bis zu einer gewissen Weite hin um so stärker werden müssen, je höher sie sind, und daß alle diese den Grundton an relativer Stärke weit überragen müssen <sup>1)</sup>.*

Ist aber  $\lambda = \frac{1}{2}l$ , so wird diese Schwingungsweite, wie schon in 5 bemerkt worden ist,

$$\frac{\alpha}{2i}.$$

Dieß giebt nachstehenden Satz:

- c) *Ist die Länge der gleich weit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke gleich der halben Länge des Intervalls, so stehen die Schwingungsweiten aller daraus hervorgehenden Töne im umgekehrten Verhältniß zu ihren Schwingungsmengen. Dieß zieht nach sich, daß unter solchen Umständen alle Töne, tiefe und hohe, einerlei relative Stärke besitzen.*

Ist endlich  $\lambda = l$ , so wird die Schwingungsweite

$$\frac{4\alpha}{\pi(i^2 - 1)}.$$

Hieraus folgt der Satz:

- d) *Ist die Länge der gleichweit von einander abstehenden gleichartigen Eindrücke gleich der ganzen Länge des Intervalls, so nimmt die Stärke der*

1) Es läßt sich nämlich zeigen, daß Töne von ungleicher Höhe einerlei relative Stärke besitzen, wenn die Producte aus ihrer Schwingungsweite in ihre Schwingungsmenge bei allen gleich groß sind, wie ich in meiner Arbeit über Combinationstöne darlegen werde.

*Töne mit ihrer Höhe rasch ab und der tiefste überschreitet die höhern ganz und gar.*

Diese letztere Bedingung trägt ohne Zweifel eine physische Unmöglichkeit in sich, wenigstens bei der hier angenommenen Form der Eindrücke, allein als Grenzbestimmung kann man nichts desto weniger dem Satze *d.* eine allgemeine Gültigkeit beilegen.

Noch will ich die Stärke der Töne für den Fall ermitteln, wo zwei gleiche, aber entgegengesetzte Eindrücke in dem Intervalle so liegen, daß sie an einer Stelle, deren Entfernung von der Mitte des Intervalls  $\delta$  ist, an einander gränzen. Für diesen Fall giebt uns der in 6 für  $a''$  aufgefundenen Werth, weil jetzt  $\theta = \delta + \lambda$ ,  $\theta' = \delta - \lambda$  ist, als Schwingungsweite des Tones, dessen Schwingungsmenge  $\frac{i}{2l}$  ist,

$$\frac{8\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4l^2 i^2)} \cdot \cos \pi \frac{\lambda i}{l} \cdot \sin \pi \frac{\lambda i}{l}$$

oder

$$\frac{4\alpha\lambda l}{\pi(l^2 - 4l^2 i^2)} \cdot \sin 2\pi \frac{\lambda i}{l},$$

woraus zuvörderst folgt, daß die Wirkung solcher Eindruckspaare von ihrer Stellung in dem Intervalle unabhängig ist.

Ist nun  $\lambda i$  sehr klein in Vergleich zu  $l$ , so wird  $\sin 2\pi \frac{\lambda i}{l}$  und damit auch die Schwingungsweite des Tones sehr nahe Null. Diefes führt zu nachstehendem Satz:

*e) Wenn die an einander hängenden entgegengesetzten Eindrücke sehr kurz sind in Vergleich zu der Länge des Intervalls, so verschwinden alle tiefern Töne bis dahin wo  $\lambda i$  in ein merkliches Verhältniß zu  $l$  zu treten anfängt.*

Ist dagegen  $\lambda = \frac{1}{2}l$ , so wird jene Schwingungsweite allemal Null, den einen Fall ausgenommen, wo zugleich

$l^2 - 4\lambda^2 i^2 = 0$ , d. h.  $1 - i^2 = 0$ , oder  $i = 1$  ist, in welchem Falle sie  $\alpha$  wird. Diefß giebt folgenden Satz:

f) *Wenn die an einander hängenden entgegengesetzten Eindrücke das ganze Intervall ausfüllen, so verschwinden alle höhern Töne ganz und gar, und der tiefste hat zur Schwingungsweite  $\alpha$ .*

Dieses letztere Resultat war leicht vorauszusehen, weil die so angeordneten entgegengesetzten Eindrücke eine vollständige und unvermischte Tonwelle ausmachen.

14) Die in voriger Nummer stehenden Betrachtungen habe ich in der Absicht beigefügt, um noch eine Seite der höchst interessanten Seebeck'schen Versuche besprechen zu können. Dieser Gelehrte drückt sich in Poggendorff's Ann. Bd. LIII. S. 422, wo er von den aus zwei Eindrücken in jedem Intervalle hervorgehenden Tönen spricht, über deren Stärke wörtlich so aus: „Ich hatte auf eine Scheibe 60 Löcher gesetzt, deren Abstände abwechselnd  $5^\circ$  und  $7^\circ$  betrug, und an dieser denselben Ton wahrgenommen, wie auf einer andern Reihe derselben Scheibe, welche 30 Löcher, sämmtlich in Abständen von je  $12^\circ$ , enthielt. Bei einer Wiederholung dieses Versuchs schien es mir, daß der erstere Ton sich von dem letztern durch eine schwache Beimischung seiner höhern Octave unterschied, was besonders merklich wurde, wenn man beide Reihen unmittelbar nach einander anblies. Um diefß deutlicher wahrzunehmen, setzte ich auf eine Scheibe vier Löcherreihen, nämlich 1) 18 Löcher in Abständen von je  $20^\circ$ ; 2) 36 Löcher in Abständen von je  $10^\circ$ ; 3) 36 Löcher, deren Abstände abwechselnd  $9\frac{1}{2}$  und  $10\frac{1}{2}$  Grad betrug, und 4) 36 Löcher abwechselnd  $9$  und  $11^\circ$  von einander entfernt. Es gab also die zweite Reihe die Octave von dem Tone der ersten; die dritte Reihe aber, so wie die vierte, gab diese beiden Töne zugleich, wobei auf der dritten der höhere, auf der vierten der tiefere mehr hervortrat.“ Und auf der folgenden Seite, wo Seebeck die aus drei Ein-

drücken

drücken in jedem Intervalle hervorgehenden Töne bespricht, heisst es: »Eine Scheibe mit 36 Löchern, deren Abstände  $9\frac{1}{2}$ , 10,  $10\frac{1}{2}$ ;  $9\frac{1}{2}$ , 10,  $10\frac{1}{2}$ ; etc. Grade betrogen, liefs beim Anblasen oder Anschlagen zwei Töne erkennen; der höhere hatte dieselbe Höhe, als ob die Löcherabstände sämmtlich  $10^\circ$  betrügen, der andere schwächere war um eine Duodecime tiefer, also von einer drei Mal gröfseren Schwingungsdauer. Eine andere Reihe, wo die Abstände der Löcher 9, 10, 11; 9, 10, 11; etc. Grade betrogen, gab dieselben beiden Töne, aber den tiefern stärker als den höhern.

Wir wollen nun die aus vorstehenden Erfahrungsdaten fliefsenden Consequenzen aufsuchen. Vergleichen wir die auf zwei Eindrücke in jedem Intervalle sich beziehenden Versuche mit dem in 6 für diesen Fall aufgestellten Werth von  $a'$ , und fassen wir dabei vorzugsweise den Factor  $\cos \pi \frac{(\theta - \theta')i}{2l}$  in's Auge, so erhalten wir da, wo die Löcher abwechselnd  $5^\circ$  und  $7^\circ$  abstanden,  $\frac{\theta - \theta'}{2l} = \frac{1}{12}$ , da wo dieser Abstand abwechselnd  $9^\circ$  und  $11^\circ$  betrug, wird  $\frac{\theta - \theta'}{2l} = \frac{1}{20}$ , endlich wird da, wo er abwechselnd  $9\frac{1}{2}^\circ$  und  $10\frac{1}{2}^\circ$  betrug,  $\frac{\theta - \theta'}{2l} = \frac{1}{24}$ . Deshalb wird  $\cos \pi \frac{(\theta - \theta')i}{2l}$  in Bezug auf den tiefern Ton, für welchen  $i=1$  ist, in den drei verschiedenen Fällen bezüglich

$$\cos 75^\circ, \cos 81^\circ \text{ und } \cos 85\frac{1}{2}^\circ$$

$$\text{d. h. } 0,259, \quad 0,156 \quad \text{und} \quad 0,078;$$

der gleiche Factor erhält aber bei dem höhern Ton, für welchen  $i=2$  ist, in den drei verschiedenen Fällen bezüglich folgende Werthe

$$\cos 150^\circ, \cos 162^\circ \text{ und } \cos 171^\circ$$

$$\text{d. h. } -0,866, \quad -0,951 \quad \text{und} \quad -0,988.$$

Man sieht hieraus, dafs dieser Factor, abgesehen von dem Vorzeichen, worauf hier nichts ankommt, bei dem höhern Tone stets gröfser als bei dem tiefern ist, aber im erstern Falle nur circa  $3\frac{1}{2}$  mal, im zweiten  $6\frac{1}{10}$  mal und im dritten  $12\frac{7}{10}$  mal.

Vergleichen wir die auf drei Eindrücke in jedem Intervalle sich beziehenden Versuche mit den in 7 für diesen Fall erhaltenen Formeln, und fassen wir dabei vorzugsweise den auf die Stellung der Eindrücke sich beziehenden Factor von  $a'$ , von welcher

$$\sqrt{\left[\left(\cos \pi \frac{\theta i}{l} + \cos \pi \frac{\theta' i}{l} + \cos \pi \frac{\theta'' i}{l}\right)^2 + \left(\sin \pi \frac{\theta i}{l} + \sin \pi \frac{\theta' i}{l} + \sin \pi \frac{\theta'' i}{l}\right)^2\right]}$$

oder in Folge der dort eingeführten einfachern Bezeichnungen

$$\sqrt{4 \cdot \left(\cos \pi \frac{\delta i}{l}\right)^2 + 4 \cdot \cos \pi \frac{\delta i}{l} \cdot \cos \pi \frac{\delta' i}{l} + 1},$$

ist, wo  $\delta$  denselben Abstand der äufsersten Eindrücke von einander, und  $\delta'$  den Abstand des mittlern von deren Mitte vorstellt. Nehmen wir, was stets erlaubt ist, die Gränzen des Intervalls mitten durch die kürzesten Abstände gehend an, so wird da, wo die Löcher abwechselnd 9, 10 und

11 Grad von einander entfernt lagen,  $\frac{\delta}{l} = \frac{2}{30}$  und  $\frac{\delta'}{l} = \frac{1}{30}$ ,

hingegen da, wo die Löcher abwechselnd  $9\frac{1}{2}$ , 10 und

$10\frac{1}{2}$  Grade betrugen, wird  $\frac{\delta}{l} = \frac{4}{60}$  und  $\frac{\delta'}{l} = \frac{1}{60}$ , mithin

wird jener Factor bei dem tiefsten Tone, für welchen  $i=1$  ist, im ersten Falle

$$\sqrt{4 \cdot (\cos 126^\circ)^2 + 4 \cdot \cos 126^\circ \cdot \cos 6^\circ + 1}, \text{ oder } 0,207$$

im andern Falle  
 $\sqrt{4 \cdot (\cos 123^\circ)^2 + 4 \cdot \cos 123^\circ \cdot \cos 3^\circ + 1}, \text{ oder } 0,101;$   
 für den Ton, der um eine Octave höher ist, für welchen also  $i=2$  ist, wird jener Factor im ersten Falle

$\sqrt{4.(\cos 252^\circ)^2 + 4.\cos 252^\circ.\cos 12^\circ + 1}$ , oder 0,416  
im andern Falle

$\sqrt{4.(\cos 246^\circ)^2 + 4.\cos 246^\circ.\cos 6^\circ + 1}$ , oder 0,138  
endlich für den Ton, der um eine Duodecime höher als  
der tiefste ist, für welchen also  $i=3$  ist, wird jener  
Factor im ersten Falle

$\sqrt{4.(\cos 378^\circ)^2 + 4.\cos 378^\circ.\cos 18^\circ + 1}$ , oder 2,870  
im andern Falle

$\sqrt{4.(\cos 369^\circ)^2 + 4.\cos 369^\circ.\cos 9^\circ + 1}$ , oder 2,968

Man sieht hieraus, daß dieser Factor bei den höhern  
Tönen stets größer als bei den tiefern ist; bei der Octave  
nämlich ist er im erstern Falle circa 2mal, im andern  
Falle dagegen nur  $1\frac{1}{3}$ mal so groß als bei dem tiefsten  
Tone; bei der Duodecime aber ist er im ersten Falle  
fast 14mal, im andern Falle mehr als 29mal so groß  
als bei dem tiefsten Tone.

Vorstehende Versuchsdaten geben zu ein Paar nied-  
lichen Folgerungen Anlaß, womit ich die gegenwärtige  
Abhandlung zu beschließen gedenke. Es geht nämlich  
aus den Versuchen, wo zwei Eindrücke in jedem Inter-  
valle lagen, hervor, daß die Octave von gleicher Stärke  
mit dem Grundton auftritt, wenn der von der Stellung  
der Eindrücke abhängige Factor bei ihr zwischen 6mal  
und 13mal größer wird als bei dem Grundton; aus den  
Versuchen, wo drei Eindrücke in jedem Intervalle lagen,  
geht aber hervor, daß hier derselbe Factor bei der Octave  
nur  $1\frac{1}{3}$ mal bis 2mal so groß war als bei dem Grund-  
ton, daß er also hier 3 bis 10mal kleiner war, als zur  
Gleichheit in der Stärke beider Töne erfordert wird. Da  
aber die Schwingungsweite des Tones jenem Factor pro-  
portional ist, so folgt weiter, daß bei letzteren Versu-  
chen die relative Stärke der Octave zwischen 9 und 100  
mal geringer war, als die des Grundtones, weshalb man  
sich eben nicht zu wundern braucht, daß bei diesen letz-  
teren Versuchen die Octave sich nicht hören liefs. Fer-

ner, weil die Gleichheit in der Stärke der Töne, den vorstehenden Versuchen zufolge, bei der Octave einen zwischen 6 und 13 mal, bei der Duodecime einen zwischen 14 und 29 mal so großen Factor als bei dem Grundtone verlangt, die relative Gleichheit zweier Töne aber aus theoretischen Gründen nur dann eintritt, wenn die Producte aus den Schwingungsweiten in den Schwingungsmengen gleich sind, so muß der andere zu  $a'$  gehörige, von der Länge der Eindrücke abhängige Factor bei der Octave zwischen 12 und 26, bei der Duodecime dagegen zwischen 42 und 87 mal kleiner seyn als bei dem Grundton; dieß zieht aber, zufolge der in voriger Nummer aufgestellten Sätze  $b$ ,  $c$  und  $d$ , nach sich, daß bei obigen Versuchen der Werth von  $\lambda$  gleich  $l$ , oder doch nahehin gleich  $l$  gewesen seyn müsse, weil erst an dieser letzteren Gränze die so eben genannten Factoren bei der Octave und bei der Duodecime sich zu einander wie 8 zu 3 verhalten. Damit stimmt auch der Umstand überein, daß Seebeck in solchen Fällen, wo die Löcher gleich weit von einander abstanden, nie einen der höhern Töne beobachtet hat. Folglich — so will es der strenge Schluß — haben die in Seebeck's Versuchen, aus jedem einzelnen Loche hervorgegangenen Eindrücke eine Zeit angedauert, welche dem ganzen Intervalle von einem Loch zum andern entweder völlig, oder doch wenigstens sehr nahe gleich kommt. So befremdend diese Folgerung auch beim ersten Blick erscheint, da die Durchmesser der Löcher in Seebeck's Scheiben nicht oft über  $\frac{1}{10}$  von ihrem gegenseitigen Abstände betragen haben können, so natürlich wird sie bei näherer Ueberlegung. In der That ist nicht wohl anzunehmen, daß durchaus keine Einwirkung mehr auf das Loch vorhanden sey, so wie die Mündung der anblasenden Röhre an dem Loche vorüber und hinter die Scheibe getreten ist, da sie doch selbst an dieser Stelle noch eine Luftbewegung bewirkt, deren Einfluß sich



zweifelsohne bis zu dem Loche hin erstrecken wird. Dafs dem so sey, davon kann man sich durch folgenden ganz einfachen Versuch überzeugen. Man mache in eine Blechtafel eine kreisrunde Oeffnung von etwa 2 Linien Durchmesser, und stelle vor diese Oeffnung in der Entfernung von  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Zoll die Flamme einer Kerze auf, hinter die Oeffnung aber in einem seitlichen Abstände von  $\frac{1}{2}$  Zoll und darüber bringe man in einer senkrechten Stellung gegen die Tafel die anblasende Röhre an, so wird man jedesmal, so oft man mit dem Munde einen Luftstofs durch die Röhre treibt, die Flamme sich bewegen sehen, sie wird nach dem Loche hingezogen, und dadurch eine schiefe Richtung anzunehmen veranlafst werden. Aber selbst wenn man annehmen wollte, dafs die Wirkung der Blaseröhre durch das Loch hindurch, völlig abgeschnitten sey, so wie beide an einander vorübergegangen sind, wird man nichts desto weniger zugestehen müssen, dafs hier, wo die Eindrücke so rasch auf einander folgen, jede einzelne, aus einem solchen Vorübergang hervorgegangene und gegen das Ohr hin fortschreitende Luftwelle, auf die doch eigentlich alles ankommt, ihre Wirkung auf das Ohr nicht wird beendigt haben können, bevor die folgende daselbst ihren Eintritt beginnt. — Am Schlusse dieser Abhandlung will ich noch erwähnen, dafs sich *mit grofser Leichtigkeit*, und nicht ohne Gewinn für die tiefere Einsicht in den Gegenstand, aus den in ihr aufgestellten, der hier gewählten besondern Form der Eindrücke entsprechenden, Resultaten diejenigen Zahlbestimmungen, welche Eindrücken *von ganz beliebiger Form* angehören, zusammensetzen lassen.

## II. Ueber die bewegende Kraft der Wärme; von E. Clapeyron.

Ingenieur des Mines.

(Fortsetzung von S. 451.)

### IV.

Dieselbe Schlussfolgerung, auf Dämpfe angewandt, wird uns erlauben, eine neue Beziehung zwischen deren latenter Wärme, deren Volum und deren Druck aufzustellen.

Im zweiten Paragraph haben wir gezeigt, wie eine Flüssigkeit durch den Uebergang in den Dampfzustand dazu dienen kann, die Wärme eines in der Temperatur  $T$  gehaltenen Körpers auf einen in der niedrigeren Temperatur  $t$  gehaltenen Körper zu übertragen, und wie diese Uebertragung bewegende Kraft zu entwickeln vermag.

Gesetzt die Temperatur des Körpers  $B$  sey um eine unendlich kleine Gröfse  $dt$  kleiner als die Temperatur des Körpers  $A$ . Wir haben gesehen, dafs wenn  $cb$  (Fig. 16 Taf. II) den der Temperatur  $t$  des Körpers  $A$  entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit, und  $fg$  den der Temperatur  $t-dt$  des Körpers  $B$  entsprechenden vorstellt, ferner  $bh$  den Volumzuwachs, bewirkt durch den in Berührung mit dem Körper  $A$  gebildeten Dampf, so wie  $hk$  den, bewirkt durch den nach Entfernung des Körpers  $A$  gebildeten Dampf, dessen Bildung die Temperatur um eine Gröfse  $dt$  gesenkt hat, — wir haben gesehen, sage ich, dafs die Wirkungsgröfse entwickelt durch den Uebergang der vom Körper  $A$  gelieferten latenten Wärme von diesem zu dem Körper  $B$  das Viereck  $cdef$  zum Maafse hat. Vernachlässigt man nun die unendlich Kleinen zweiter Ordnung, so ist diese Fläche gleich dem Product aus dem Volum  $cd$  in das Differen-

tial des Drucks  $dh - ek$ . Nennt man  $p$  den der Temperatur  $t$  entsprechenden Druck des Dampfs der Flüssigkeit, so ist  $p$  eine Function von  $t$ , und man hat:

$$dh - ek = \frac{dp}{dt} dt.$$

$cd$  wird gleich seyn dem Volumanwuchs, welchen das Wasser erfährt, wenn es unter dem Druck  $p$  und der entsprechenden Temperatur aus den flüssigen in den gasigen Zustand übergeht. Nennt man  $\varrho$  die Dichte der Flüssigkeit und  $\delta$  die des Dampfs, so wie  $v$  das Volum des gebildeten Dampfs, so wird  $\delta v$  dessen Gewicht seyn, und  $\frac{\delta v}{\varrho}$  das Volum der verdampften Flüssigkeit. Der Volumanwuchs, herrührend von der Bildung eines Dampfvolums  $v$ , wird also seyn:

$$v \left( 1 - \frac{\delta}{\varrho} \right)$$

und mithin der erzeugte Effect:

$$\left( 1 - \frac{\delta}{\varrho} \right) v \cdot \frac{dp}{dt} dt.$$

Die Wärme, welche zur Hervorbringung dieser Wirkungsgröße gedient hat, ist die latente Wärme des gebildeten Dampfvolums  $v$ . Sey nun  $k$  eine Function von  $t$ , repräsentirend die latente Wärme, die in der Volumeneinheit des bei der Temperatur  $t$  und dem entsprechenden Druck von der zum Versuch genommenen Flüssigkeit gelieferten Dampfs enthalten ist, so wird  $k v$  die latente Wärme des Volums  $v$  seyn, und das Verhältniß des erzeugten Effects zur verbrauchten Wärme zum Ausdruck haben:

$$\frac{\left( 1 - \frac{\delta}{\varrho} \right) \frac{dp}{dt} dt}{k}$$

Wir haben bewiesen, daß der Effect der größt mögliche ist, daß er von der Natur der angewandten Flüssigkeit unabhängig ist, und daß er gleich ist dem, wel-

chen wir durch Anwendung permanenter Gase erhalten haben. Nun haben wir aber gezeigt, daß dieser zum Ausdruck hat:

$$\frac{dt}{C},$$

worin  $C$  eine von der Natur der Gase unabhängige Function von  $t$  ist; mithin haben wir eben so:

$$\frac{\left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt}}{k} = \frac{1}{C} \text{ woraus } k = \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt} C.$$

Das Verhältniß  $\frac{\delta}{\varrho}$  der Dichte des Dampfs zu der seiner Flüssigkeit ist, bei den meisten Dämpfen, zu vernachlässigen gegen die Einheit, sobald die Temperatur nicht sehr hoch ist. Man hat also nahe:

$$k = C \frac{dp}{dt}.$$

Diese Gleichung sagt, daß *die latente Wärme, welche gleiche Volume Dampf von verschiedenen Flüssigkeiten bei derselben Temperatur und unter dem entsprechenden Druck enthalten, proportional ist dem Coëfficienten  $\frac{dp}{dt}$  des Drucks in Bezug zur Temperatur.*

Daraus folgt, daß die latente Wärme der Dämpfe von Flüssigkeiten, die erst bei hoher Temperatur zu sieden anfangen, wie z. B. das Quicksilber, sehr gering ist, weil für diese Dämpfe die Gröfse  $\frac{dp}{dt}$  sehr klein ist.

Wir wollen nicht verweilen bei den Folgerungen, die aus der Gleichung

$$k = \left(1 - \frac{\delta}{\varrho}\right) \frac{dp}{dt} C$$

hervorgehen, sondern wollen nur bemerken, daß wenn, wie Alles glauben läßt,  $C$  und  $\frac{dp}{dt}$  nicht unendlich werden für irgend eine Temperatur, alsdann  $k$  gleich Null

wird, wenn man hat  $\delta = \rho$ , d. h. dafs, wenn der Druck so stark und die Temperatur so hoch wird, dafs die Dichte des Dampfs der der Flüssigkeit gleich kommt, alsdann die latente Wärme sich auf Null reducirt.

## V.

Alle Körper der Natur verändern ihr Volum bei einer Aenderung ihrer Temperatur und ihres Drucks; auch die flüssigen und starren entziehen sich nicht diesem Gesetz; sie können ebenfalls dazu dienen, die bewegende Kraft der Wärme zu entwickeln. Man hat sie zur Benutzung dieser Kraft als Ersatzmittel des Wasserdampfs vorgeschlagen; man hat sogar bisweilen ihre Anwendung sehr vortheilhaft gefunden, besonders wenn man einer sehr bedeutenden momentanen Wirkung innerhalb enger Gränzen bedurfte.

Bei dergleichen Körpern, wie bei den Gasen, kann man bemerken, dafs wenn von den vier Gröfsen, dem Volum  $v$ , dem Druck,  $p$ , der Temperatur  $T$  und der absoluten Wärmemenge  $Q$ , zwei bestimmt sind, die andern daraus folgen. Nimmt man also zwei von ihnen, z. B.  $p$  und  $v$ , als independente Variabeln, so können die beiden andern als Functionen von ihnen betrachtet werden.

Directe Versuche über die Elasticität und Dilatabilität der Körper können lehren, wie die Gröfsen  $T$ ,  $p$  und  $v$  zusammen variiren; wie denn für die Gase das Mariotte'sche Gesetz der Elasticität und das Gay-Lussac'sche der Ausdehnbarkeit zu der Gleichung führen:

$$pv = R(267 + t).$$

Es bliebe also nur  $Q$  in Function von  $p$  und  $v$  zu bestimmen.

Es giebt zwischen den Functionen  $T$  und  $Q$  eine Relation, welche man aus analogen Principien wie die oben aufgestellten ableiten kann. Erhöhen wir nämlich die Temperatur eines Körpers um eine unendlich kleine Gröfse  $dT$ , unter Verhinderung der Volumszunahme, so

wird der Druck steigen; stellen wir nun das Volum  $v$  durch die Abscisse  $ab$ , und den ursprünglichen Druck durch die Ordinate  $bd$  vor (Fig. 17 Taf. II), so wird dieser Druckanwuchs vorgestellt werden durch die Gröfse  $df$ , welche von gleicher Ordnung wie die sie bewirkende Temperaturzunahme  $dT$  seyn wird, d. h. unendlich klein.

Nun nähern wir eine Wärmequelle  $A$ , gehalten in der Temperatur  $T + dT$ , und lassen das Volum  $v$  um eine Gröfse  $bc$  wachsen; die Gegenwart der in der Temperatur  $T + dT$  gehaltenen Quelle  $A$  wird die Temperatur am Abnehmen hindern. Während dieser Berührung wächst die Wärmemenge  $Q$  des Körpers um eine Gröfse  $dQ$ , welche aus der Quelle  $A$  geschöpft ist. Hierauf entfernen wir die Quelle  $A$  und lassen den gegebenen Körper um eine Gröfse  $dT$  erkalten, ihm dabei das Volumen  $ac$  bewahrend. Alsdann wird der Druck um eine unendlich kleine Gröfse  $ge$  abnehmen.

Sonach findet sich die Temperatur des Körpers zurückgeführt auf  $T$ , was die der Wärmequelle  $B$  ist. Wir nähern nun diese und verringern das Volum des Körpers um eine Gröfse  $bc$ , dergestalt dafs alle durch die Volumensverringerng entwickelte Wärme absorbiert werde durch den Körper  $B$  und die Temperatur bleibe, was sie ursprünglich war,  $T$ . Da hiebei auch das Volum auf den Werth zurückkommt, den es zu Anfange der Operation hatte, so kann man gewifs seyn, dafs der Druck seinen ursprünglichen Werth  $bd$  wieder annehmen, und dasselbe auch von der absoluten Wärmemenge  $Q$  gelten wird.

Verknüpft man nun die vier Punkte  $f, g, e, d$  durch gerade Linien, so bildet man ein Vierseit, dessen Flächenraum die während der beschriebenen Operation entwickelte Wirkungsgröfse messen wird. Nun sind, wie leicht zu ersehen,  $fg$  und  $de$  zwei unendlich nahe Elemente, genommen auf zwei unendlich nahen Curven, deren Gleichungen  $T + dT = \text{const}$  und  $T = \text{const}$  seyn

würden. Sie müssen also als parallel betrachtet werden; die beiden Ordinaten, welche das Vierseit in der andern Richtung begrenzen, sind ebenfalls parallel; folglich ist die Figur ein Parallelogramm und hat zum Maafs  $bc \times df$ .

Nun ist  $fd$  nichts anderes als der Anwuchs, den der Druck  $p$  erfährt, während das Volum  $v$  constant bleibt und  $T$  zu  $T + dT$  wird. Man hat also:

$$df = \frac{dp}{dT} dT,$$

woraus:

$$fd = \frac{1}{\frac{dp}{dv}} dT,$$

und da  $bc$  der Volumanwuchs  $dv$  ist:

$$fd \times bc = \frac{dv \cdot dT}{\frac{dp}{dv}}.$$

Es bleibt nur noch übrig den Wärmeverbrauch zu bestimmen, der diese Quantität von mechanischer Action erzeugt hat.

Anfangs erhöhten wir die Temperatur des zum Versuch genommenen Körpers um eine Gröfse  $dT$ , ohne sein ursprüngliches Volum  $v$  zu verändern, darauf, als diefs zu  $v + dv$  geworden, senkten wir seine Temperatur um dieselbe Gröfse  $dT$ , ohne sein Volum  $v + dv$  zu ändern. Nun ist leicht zu ersehen, dafs diese doppelte Operation ohne Wärmeverlust ausgeführt werden kann. Nehmen wir nämlich an,  $n$  sey eine unendlich grofse Zahl, das Temperatur-Intervall  $dT$  sey in  $n$  neue Intervalle  $\frac{dT}{n}$  getheilt, und man habe  $n + 1$  Wärmequellen

gehalten auf die Temperaturen

$$T, T + \frac{dT}{n}, T + \frac{2dT}{n} \dots, T + \frac{(n-1)dT}{n} \text{ und } T + dT.$$

Um den Körper, mit dem wir operiren, von der

Temperatur  $T$  auf die Temperatur  $T+dT$  zu bringen, setzen wir ihn successive in Berührung mit der zweiten, dritten,  $(n+1)$ ten dieser Quellen, bis er die Temperatur einer jeden von ihnen erreicht hat. Will man dagegen dem Körper, sobald sein Volum  $v$  um  $dv$  gewachsen ist, die Temperatur  $T$  wiedergeben, so wird man ihn successiv in Berührung setzen mit der  $n$ ten,  $(n-1)$ ten, der ersten dieser Quellen, bis er die Temperatur einer jeden von ihnen erlangt hat. Man wird alsdann diesen Quellen die Wärme wiedergeben, welche man im ersten Theil der Operation von ihnen geborgt hat, denn man wird die Unterschiede einer Ordnung von niedriger Gröfse, herrührend davon, dafs sich etwa die specifische Wärme des Körpers in Folge der Veränderungen von  $v$  und  $Q$  etwa geändert hat, vernachlässigen können.

Jede dieser Quellen wird also nichts gewonnen und nichts verloren haben, mit Ausnahme jedoch derjenigen Quelle, deren Temperatur  $T+dT$  ist, welche die Wärme verloren haben wird, die nöthig ist, um die Temperatur des zum Versuch genommenen Körpers von  $T + \frac{(n-1)dT}{n}$  auf  $T+dT$  zu erhöhen; und der in der Temperatur  $T$  erhaltenen Quelle, welche die Wärme gewonnen haben wird, die nöthig ist, um die Temperatur desselben Körpers von  $T + \frac{dT}{n}$  auf  $T$  zu senken. Wenn man aber  $n$  als unendlich grofs annimmt, werden diese Wärmemengen zu vernachlässigen seyn.

Man sieht also, dafs wenn der besagte Körper, nachdem seine Temperatur sonach auf  $T$  zurückgebracht ist, mit der Wärmequelle  $B$  in Berührung gebracht wird, er seit dem Anfange der Operation nichts gewonnen haben wird als die Wärme, welche ihm von der Quelle  $A$  mitgetheilt ward. In Folge seiner Volumsverringerung in Berührung mit dem Körper  $B$  findet er sich wieder auf demselben Volum und bei derselben Temperatur wie



zu Anfange. Die Gröſſen  $P$  und  $Q$  werden also auch ihren ursprünglichen Werth wieder angenommen haben; und man kann mithin gewisſ ſeyn, daſſ alle der Quelle  $A$  entzogene Wärme und nichts als diese Wärme dem Körper  $B$  wieder gegeben ist.

Daraus folgt, daſſ der erzeugte Effect

$$\frac{d\nu \, dT}{\frac{dT}{dp}}$$

herrührt von der Uebertragung der Wärme, die von dem zum Versuch genommenen Körper während seines Contacts mit der Wärme  $A$  absorbirt wurde, und die darauf in die Quelle  $B$  überging.

Während der Berührung mit der Quelle  $A$  blieb die Temperatur constant; daraus folgt, daſſ die Variationen  $dp$  und  $d\nu$  des Drucks und des Volums verknüpft sind durch die Beziehung:

$$\frac{dT}{dp} \cdot dp + \frac{dT}{d\nu} d\nu = 0.$$

Diese Variationen  $dp$  und  $d\nu$  verursachen in der absoluten Wärmemenge eine, die zum Ausdruck hat:

$$dQ = \frac{dQ}{dp} \cdot dp + \frac{dQ}{d\nu} d\nu = d\nu \left\{ \frac{dQ}{d\nu} - \frac{dQ}{dp} \left( \frac{dT}{d\nu} \right) \right\}$$

Dieſs ist die Wärmemenge, welche zur Erzeugung des eben berechneten Effects verbraucht wird. Der durch eine der Einheit gleiche Wärmemenge erzeugte Effect wird also seyn:

$$\frac{dT}{\frac{dQ}{d\nu} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{d\nu}}$$

Wie bei den Gasen, läſt ſich beweisen, daſſ dieser erzeugte Effect der größte ist von allen, die zu wirklichen möglich ist; und da alle Naturkörper auf die eben nachgewiesene Weise zur Erzeugung dieses Maxi-

mum - Effects angewandt werden können, so muß er nothwendig für alle gleich seyn.

Als wir diese Theorie speciell auf die Gase anwandten, nannten wir  $\frac{1}{C}$  den Coëfficienten von  $dT$  in dem Ausdruck für diese Maximum-Wirkungsgröße. Man wird also für alle Naturkörper, für starre, flüssige und gasige, die Gleichung haben:

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C,$$

in welchen  $C$  eine Function der Temperatur bezeichnet, die gleich ist für alle.

Für die Gase hat man:

$$T = -267 + \frac{1}{R} p v,$$

woraus man herleitet:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{v}{R} \quad \text{und} \quad \frac{dT}{dv} = \frac{p}{R}.$$

Die vorhergehende Formel, auf Gase angewandt, wird also:

$$v \cdot \frac{dQ}{dv} - p \frac{dQ}{dp} = RC = F(p, v).$$

Dies ist die Gleichung, zu der wir schon direct gelangt sind, und die zum Integrale hat:

$$Q = R(B - C \log p);$$

das der allgemeinen Gleichung

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C$$

ist von der Form:

$$Q = F(T) - C\varphi(p, v),$$

worin  $F(T)$  eine willkürliche Function der Temperatur, und  $\varphi(p, v)$  eine der Gleichung

$$\frac{dT}{dv} \cdot \frac{d\varphi}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi}{dv} = 1$$

genügende particuläre Function ist <sup>1)</sup>.

1) Siehe den Zusatz am Schlusse dieser Abhandlung, S. 584.

Wir wollen nun aus der allgemeinen Gleichung, zu der wir gelangten, verschiedene Folgerungen ableiten.

Wir haben zuvor gesehen, daß wenn man einen Körper um eine Gröfse  $d\varphi$  comprimirt und die Temperatur dabei constant bleibt, die durch die Condensation entwickelte Wärme gleich ist:

$$dQ = d\varphi \left\{ \frac{dQ}{d\varphi} - \frac{dQ}{dp} \left( \frac{dT}{d\varphi} \right) \right\}$$

Da nun:

$$\frac{dQ}{d\varphi} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{d\varphi} = C,$$

so nimmt der obige Ausdruck die Form an:

$$dQ = d\varphi \frac{C}{\left( \frac{dT}{dp} \right)} = -dp \frac{C}{\left( \frac{dT}{d\varphi} \right)}.$$

Die letztere Gleichung läßt sich unter die Form bringen:

$$dQ = -dp C \frac{d\varphi}{dT},$$

wo  $\frac{d\varphi}{dT}$  der Differentialcoefficient des Volums in Bezug auf die Temperatur ist, wenn der Druck constant bleibt.

Wir sind demnach zu dem allgemeinen, auf alle Naturkörper, starre, flüssige und gasige, anwendbaren Gesetz geführt, daß wenn der Druck auf verschiedene Körper, genommen bei gleicher Temperatur, um eine kleine Gröfse erhöht wird, Wärmemengen entwickelt werden, die proportional sind ihrer Ausdehnbarkeit durch die Wärme.

Dies Resultat ist die allgemeinste Folgerung aus dem Axiom: daß es ungereimt sey anzunehmen, man könne bewegende Kraft oder Wärme umsonst und aus nichts erschaffen.

## VI.

Die Temperatur-Function  $C$  ist, wie man sieht, von großer Wichtigkeit wegen der Rolle, welche sie in der Theorie der Wärme spielt; sie tritt in den Ausdruck für die latente Wärme, welche alle Körper enthalten und auf Druck entweichen lassen. Unglücklicherweise fehlt es an Versuchen, um die allen Temperaturen entsprechenden Werthe dieser Function zu bestimmen; für  $t=0$  kann es folgendermassen geschehen.

Dulong hat gezeigt, daß Luft und alle übrigen Gase, genommen bei  $0^\circ$  und  $0^m,76$  Quecksilber-Druck, wenn sie um  $\frac{1}{267}$  ihres Volums zusammengedrückt werden, eine Wärmemenge entwickeln, die fähig ist dasselbe Volum atmosphärischer Luft um  $0,421$  zu vergrößern.

Gesetzt wir operirten mit einem Kilogramm Luft, die unter dem atmosphärischen Druck  $p$ , der  $10230$  Kilogr. auf das Quadratmeter gleich kompt, das Volum  $v=0,770$  Kubikmeter einnimmt; man hat:

$$pv = R(267 + t)$$

und:

$$Q = R(B - C \log p).$$

Läßt man  $v$  plötzlich um eine unendlich kleine Gröfse  $dv$  sich verändern, ohne daß die absolute Wärmemenge  $Q$  variirt, so wird man haben:

$$p dv + v dp = R dt$$

und:

$$0 = R \left( \frac{dB}{dt} - \log p \frac{dC}{dt} \right) dt - RC \frac{dp}{p},$$

oder vielmehr:

$$\begin{aligned} \frac{dt}{C} R \left( \frac{dB}{dt} - \log p \frac{dC}{dt} \right) &= R \frac{dp}{p} \\ &= \frac{R}{p} \left( \frac{R dt - p dv}{v} \right) = \frac{R dt - p dv}{267 + t}. \end{aligned}$$

Allein:

$$R \left( \frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right)$$

als

als das partielle Differential von  $Q$  in Bezug auf  $t$ , unter Constanz von  $p$ , ist nichts anderes als die spezifische Wärme der Luft bei constantem Druck; es ist die Zahl von Wärme-Einheiten, die nöthig sind, um ein Kilogramm Luft unter dem atmosphärischen Druck um einen Grad in der Temperatur zu erhöhen. Man hat also:

$$R \left( \frac{dB}{dt} - \frac{dC}{dt} \log p \right) = 0,267.$$

Ersetzt man alsdann  $d\varphi$  durch  $-\frac{\varphi}{267}$ , und  $dt$  durch 0,421, so findet man endlich:

$$\frac{1}{C} = 1,41.$$

Dies ist der Maximum-Effect, den eine Wärmemenge erzeugen kann, die gleich ist der, welche ein Kilogramm Wasser um  $1^\circ$  erwärmen würde, wenn sie von einem auf  $1^\circ$  gehaltenen Körper in einen auf  $0^\circ$  gehaltenen Körper übergeht. Er ist ausgedrückt in Kilogrammen, gehoben um ein Meter.

Hat man den Werth von  $C$ , der  $t=0$  entspricht, so ist es interessant zu wissen, ob und wie  $C$  von diesem Punkte aus wachse oder abnehme. Ein Versuch von Delaroche und Bérard über die Veränderungen, welche die spezifische Wärme der Luft bei Aenderungen des Drucks erleidet, gestattet den Werth des Differential-Coëfficienten  $\frac{dC}{dt}$  zu berechnen.

Die spezifische Wärme der Luft unter zwei Drucken  $p$  und  $p'$  variirt nämlich nach unseren Formeln um  $R \frac{dC}{dt} \log \frac{p}{p'}$ . Setzt man diese Gröfse gleich dem Unterschiede der specifischen Wärme, wie er sich aus den Resultaten von Delaroche und Bérard ergibt, so findet man nach dem Mittel aus zwei Versuchen:

$$\frac{dC}{dt} = 0,002565.$$

Bei diesen Versuchen trat die Luft bei  $96^{\circ},90$  C. in den Calorimeter und bei  $22^{\circ},83$  wieder heraus; es ist also 0,002565 der mittlere Werth des Differential-Coëfficienten  $\frac{dC}{dt}$  zwischen diesen beiden Temperaturen.

Dieses Resultat lehrt uns, daß die Function  $C$  zwischen diesen Gränzen wächst, aber sehr langsam. Folglich nimmt die Größe  $\frac{1}{C}$  ab, und daraus folgt, daß der durch die Hitze erzeugte Effect in hohen Temperaturen abnimmt, aber sehr langsam.

Die Theorie der Dämpfe liefert uns neue Werthe der Function  $C$  bei anderen Temperaturen. Nehmen wir wiederum die Formel;

$$\frac{1}{C} = \frac{\left(1 - \frac{\delta}{\rho}\right) \frac{dp}{dt}}{k},$$

welche wir im Paragraph IV bewiesen haben. Wenn wir die Dichte der Dämpfe gegen die der Flüssigkeit vernachlässigen, so reducirt sich dieselbe auf:

$$\frac{1}{C} = \frac{\frac{dp}{dt}}{k}.$$

Bemerken wir beiläufig, daß  $\frac{dp}{dt}$  bei der Siedtemperatur beinahe gleich ist für alle Dämpfe; da nun  $C$  selbst wenig mit der Temperatur variirt, so ist  $k$  nahezu constant. Dies erklärt, wie die Physiker geglaubt haben zu bemerken, daß bei der Siedtemperatur gleiche Volume von allen Dämpfen eine gleiche Menge latenter Wärme enthalten; allein man sieht zu gleicher Zeit, daß dies Gesetz nur ein angenähertes ist, weil es voraussetzt, daß bei der Siedhitze  $C$  und  $\frac{dp}{dt}$  gleich seyen für alle Dämpfe.

Versuche verschiedener Physiker erlauben die der

Siedhitze entsprechenden Werthe von  $k$  und  $\frac{dp}{dt}$  für mehrere Flüssigkeiten zu berechnen. Daraus werden wir die entsprechenden Werthe von  $\frac{1}{C}$  ableiten können. Wir haben sonach folgende Tafel entwerfen können:

	Werth v. $\frac{dp}{dt}$ bei d. Siedhitze, Atmos- phären.	Dichte des Dampfs b. d. Sied- hitze, Dichte der Luft = 1.	Latente Wärme- menge in ein Kilo- gramm Dampf.	Siedhitze. Centigrade.	Entspre- chende Werthe von $\frac{1}{C}$ .
Schwefeläther	$\frac{1}{73,12}$	2,280	90,8	35°,5	1,365
Alkohol	$\frac{1}{23,15}$	1,258	207,7	78°,8	1,208
Wasser	$\frac{1}{29,1}$	0,451	543,0	100	1,115
Terpenthinöl	$\frac{1}{30}$	3,207	76,8	156°,8	1,076

Diese Resultate bestätigen in schlagender Weise die von uns aufgestellte Theorie; sie zeigen, was wir schon erkannt hatten, daß  $C$  langsam zunimmt mit der Temperatur. Denn wir haben gesehen, daß für  $t=0^\circ$ ,  $\frac{1}{C} = 1,41$ ; woraus  $C=0,7092$ ; dieß Resultat ergibt sich aus der Geschwindigkeit des Schalls. Von den Versuchen mit dem Wasserdampf ausgehend, finden wir hier, für  $t=100^\circ$ ,  $\frac{1}{C}=1,115$ , d. h.  $C=0,8969$ .  $C$  ist also von  $0^\circ$  bis  $100^\circ$  um 0,187 gewachsen; dieß giebt als mittleren Differential-Coëfficienten zwischen diesen beiden Gränzen:

$$\frac{dC}{dt} = 0,00187.$$

Das Mittel zweier Versuche von Delaroche und Bérard gab uns zwischen den Gränzen  $22^\circ,83$  und  $96^\circ,90$  als mittleren Werth dieses Coëfficienten:

$$\frac{dC}{dt} = 0,002565.$$

Beide Resultate weichen wenig von einander ab, und ihre

Verschiedenheit erklärt sich ziemlich, wenn man bedenkt, wie zahlreich und verschiedenartig die Versuche sind, von denen die ihnen zum Grunde liegenden Data entnommen wurden.

Es giebt ein anderes Mittel, die Werthe von  $\frac{1}{C}$  zwischen ausgedehnten Temperaturgränzen annähernd zu berechnen. Zu dem Ende muß man annehmen, daß ein und dasselbe Gewicht Wasserdampf bei jeglicher Temperatur und dem entsprechenden Druck eine gleiche Menge Wärme enthalte, und daß überdies die für die Gase gültigen Gesetze der Zusammendrückung und der Ausdehnung auch auf die Dämpfe anwendbar sind. Angenommen diese Gesetze, die nur annähernd sind, kann man in der Formel

$$\frac{1}{C} = \frac{dp}{k dt}$$

$k$  in Function von  $t$  ausdrücken;  $\frac{dp}{dt}$  ergibt sich, zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  aus älteren Versuchen verschiedener Physiker, und von  $100^\circ$  bis  $224^\circ$  C. aus den neueren von Arago und Dulong.

Sonach findet man:

für $t$ .	$\frac{1}{C}$ .	Vorhin gefundene Werthe von $\frac{1}{C}$ .
0	1,586	1,410
35,5	1,292	1,365
78,8	1,142	1,208
100,0	1,102	1,115
156,8	1,072	1,076

Diese letzteren aus den Schallversuchen und aus den Versuchen über die Dämpfe des Aethers, Alkohols, Wassers und Terpenthins abgeleiteten bieten mit dem ersten eine genügende Uebereinstimmung dar.



Diese merkwürdigen Uebereinstimmungen in numerischen Operationen mit einer so grossen Anzahl verschiedener Angaben, die so verschiedenartigen Phänomene entlehnt sind, scheinen uns viel zur Bestätigung dieser Theorie beizutragen.

## VII.

Die Function  $C$  ist, wie man sieht, von hoher Wichtigkeit; sie ist das gemeinsame Band aller Erscheinungen, welche die Wärme bei starren, flüssigen und gasigen Körpern erzeugt. Es wäre zu wünschen, dafs Versuche, die eine grosse Genauigkeit ertragen, wie die über die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, diese Function mit aller erforderlichen Genauigkeit kennen lehrten; sie würde zur Bestimmung verschiedener anderer wichtiger Elemente der Wärmetheorie dienen, hinsichtlich deren die Erfahrung entweder nur zu unzulänglichen Annäherungen geführt, oder noch gar nichts gelehrt hat. Hiezu zählen wir die bei der Zusammendrückung starrer oder flüssiger Körper entwickelte Wärme. Die von uns auseinandergesetzte Theorie erlaubt sie numerisch zu bestimmen für alle Temperatur-Werthe, für welche die Function  $C$  hinreichend bekannt ist, d. h. von  $t=0^\circ$  bis  $224^\circ$ .

Wie wir gesehen, ist die Wärme, welche durch eine Druckvermehrung  $dp$  entwickelt wird, gleich der Wärme-Ausdehnung des zum Versuch genommenen Körpers, multiplicirt mit  $C$ . Für Luft genommen bei  $0^\circ$ , läfst sich die entwickelte Wärmemenge unmittelbar aus den Schallversuchen auf folgende Weise entnehmen.

Dulong hat gezeigt, dafs eine Compression von  $\frac{1}{267}$  die Temperatur eines bei  $0^\circ$  genommenen Luftvolums um  $0^\circ,421$  erhöht. Nun sind die  $0,267$  der Wärme-Einheit, welche erfordert werden, um ein Kilogramm Luft, genommen bei  $0^\circ$  unter einem constanten Druck, um  $1^\circ$  zu erhöhen, gleich der Wärme, erforderlich, um die Temperatur des um  $\frac{1}{267}$  ausgedehnten Gases auf Null

zu halten, plus der Wärme, erforderlich, um das ausgedehnte und constant gehaltene Volum um  $1^\circ$  in der Temperatur zu erhöhen. Diese letztere ist gleich  $\frac{1}{0,421}$  der ersteren. Ihre Summe ist also gleich der ersteren multiplicirt mit  $1 + \frac{1}{0,421}$ , mithin ist diese, d. h. die Wärme, welche nöthig ist, um die Temperatur von 1 Kilogramm Luft, bei Ausdehnung um  $\frac{1}{267}$  ihres Volums, auf Null zu halten, gleich 0,267 dividirt durch  $1 + \frac{1}{0,421}$ , d. h. gleich 0,07911.

Zu demselben Resultat gelangt man mittelst Anwendung der Formel:

$$Q = R(B - C \log p),$$

woraus:

$$dQ = RC \frac{dp}{p},$$

wenn man  $C = \frac{1}{267}$  setzt, und erwägt, daß eine Volumsverminderung um  $\frac{1}{267}$  einen Druckanwuchs von  $\frac{1}{267}$  Atmosphäre entspricht.

Sobald man die Wärme kennt, welche die Zusammenrückung aus den Gasen entwickelt, so erhält man diejenige, welche ein gleicher Druck aus irgend einem Körper, z. B. Eisen, entwickeln würde, durch die Proportion: 0,07911, die Wärme, welche aus einem Luftvolum gleich 0,77 Kubikmeter durch eine Druckzunahme gleich  $\frac{1}{267}$  Atmosphäre entwickelt wird, verhält sich zu der, welche unter denselben Umständen aus einem gleichen Volum Eisen entwickelt werden würde, wie 0,00375, die körperliche Ausdehnbarkeit der Luft, zu 0,00003663, der körperlichen Ausdehnbarkeit des Eisens. Für das zweite Glied dieser Proportion findet man die 0,0007718. Ein Volum Eisen von 0,77 Kubikmeter wiegt 5996 Kilogr.; die aus 1 Kilogr. Eisen entwickelte Wärme wird also

seyen:  $\frac{0,007718}{5996}$ . Für den Druck von einer Atmosphäre wird sie 267 Mal beträchtlicher seyn oder gleich 0,00003436. Dividirt man diese Zahl durch die specifische Wärme des Eisens in Bezug auf die des Wassers, so erhält man die Gröfse, um welche der Druck einer Atmosphäre die Temperatur des Eisens erhöhen würde. Wie man sieht ist sie zu schwach, um mit unseren thermometrischen Instrumenten nachgewiesen werden zu können.

## VIII.

Wir wollen nicht länger bei den Folgerungen verweilen, die aus den in dieser Abhandlung angegebenen Resultaten für die Wärmetheorie hervorgehen. Wir halten es nur noch für nützlich, einige Worte über die Anwendung der Wärme als bewegende Kraft zu sagen. Hr. S. Carnot scheint uns in dem angeführten Werke die wahren Grundsätze dieses wichtigen Zweiges der practischen Mechanik aufgestellt zu haben.

Die Maschinen von hohem oder niederem Druck ohne Expansion (*détente*) benutzen die lebendige Kraft, welche die im Dampf enthaltene Wärme entwickeln kann, durch den Uebergang der Temperatur des Kessels zu der des Condensators. Bei den Maschinen mit hohem Druck ohne Condensator ist der Vorgang ganz so, wie wenn sie mit einem Condensator von der Temperatur 100° versehen wären. In diesen benutzt man also den Uebergang der latenten Wärme, welche der Dampf enthält, von der Temperatur des Kessels zur Temperatur 100°. Was die fühlbare Wärme betrifft, so geht sie in allen Maschinen ohne Expansion gänzlich verloren.

Sie ist zum Theil benutzt in den Maschinen mit Expansion, in welchen man die Temperatur des Dampfes sinken läfst. Der Einhüllcylinder, der in den Wolffschen Maschinen mit zwei Cylindern zum Zweck hat, die Temperatur des Dampfes constant zu halten, obwohl sehr nützlich, um die Gränzen, zwischen denen die auf

die Stempel wirkende Kraft schwankt, zusammenzurücken, hat nur einen nachtheiligen Einfluß in Betreff des erzeugten Effects, verglichen mit dem Verbrauch an Brennstoff.

Um die zu Gebote stehende bewegende Kraft vollständig zu benutzen, muß die Expansion so weit getrieben werden, bis die Temperatur des Dampfes auf die des Condensators reducirt ist; allein die practischen Betrachtungen über die Art, wie man in den Künsten die bewegende Kraft des Feuers benutzt, widersetzen sich der Erreichung dieser Gränze.

Andererseits haben wir bewiesen, daß die Anwendung von Gasen oder irgend einer anderen Flüssigkeit als Wasser zwischen denselben Temperaturgränzen nichts zu den schon erhaltenen Resultaten hinzufügt. Allein aus den vorstehenden Betrachtungen geht hervor, daß, da die Temperatur des Feuers 1000° bis 2000° höher als die des Kessels ist, beim Uebergang der Wärme des Feuerheerds zu dem Kessel ein ungeheurer Verlust an lebendiger Kraft stattfindet. Es ist also alleinig die Anwendung der Wärme von hoher Temperatur und die Entdeckung eines zur Verwirklichung ihrer bewegenden Kraft dienlichen Agens, von der man wichtige Vervollkommnungen in der Kunst, die bewegende Kraft der Wärme zu benutzen, erwarten darf.

*Zusatz zur Seite 574.* Das Integral der allgemeinen Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \cdot \frac{dT}{dv} = C$$

ist, wie wir gesehen haben:

$$Q = F(T) - C\varphi(p, v) \dots \dots (1)$$

Hierin ist  $F(T)$  eine willkürliche Function der Temperatur  $T$ , die von einem Körper zum andern variiren kann;  $C$  eine Function, die für alle Körper der Natur dieselbe ist, und  $\varphi(p, v)$  eine particuläre Function von  $p$  und  $v$  die der Gleichung:

$$\frac{dT}{d\nu} \cdot \frac{d\varphi}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi}{d\nu} = 1 \dots \dots (2)$$

Genüge leistet. Diese Function  $\varphi$  läßt sich folgendermaßen bestimmen. Es sey:

$$\int \frac{dp}{\frac{dT}{d\nu}} + \varphi';$$

diese in Gleichung (2) substituiert, giebt:

$$\frac{dT}{d\nu} \cdot \frac{d\varphi'}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi'}{d\nu} = \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d}{d\nu} \int \frac{dp}{\frac{dT}{d\nu}}.$$

Man genügt dieser Gleichung, indem man setzt:

$$\varphi' = \int dp \frac{\frac{dT}{d\nu}}{\frac{dT}{dp}} \frac{d}{d\nu} \int dp \frac{dp}{\frac{dT}{d\nu}} + \varphi'';$$

da  $\varphi''$  der Gleichung genügt:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{d\nu} \cdot \frac{d\varphi''}{dp} - \frac{dT}{dp} \cdot \frac{d\varphi''}{d\nu} \\ = \frac{dT}{dp} \frac{d}{d\nu} \int dp \frac{\frac{dT}{d\nu}}{\frac{dT}{dp}} \frac{d}{d\nu} \int \frac{d\nu}{\frac{dT}{dp}}, \end{aligned}$$

so hat man eben so:

$$\varphi'' = \int dp \frac{\frac{dT}{d\nu}}{\frac{dT}{dp}} \frac{d}{d\nu} \int dp \frac{\frac{dT}{d\nu}}{\frac{dT}{dp}} \frac{d}{d\nu} \int \frac{dp}{\frac{dT}{d\nu}} + \varphi'''.$$

Man sieht sonach, daß  $\varphi(p, \nu)$  gegeben ist durch eine Reihe von Gliedern, deren jedes man erhält, wenn man das vorhergehende in Bezug auf  $\nu$  differenziert, mit

dem Verhältniß  $\frac{\frac{dT}{d\nu}}{\frac{dT}{dp}}$  multiplicirt, und darauf in Bezug auf

$p$  integrirt. Da das erste Glied dieser Reihe  $\int \frac{dp}{dT} d\sigma$  ist, so sieht man, daß der Werth von  $q$  leicht erhalten werden kann. Substituirt man diesen Werth in der Gleichung (1), so hat man als Ausdruck des allgemeinen Integrals der Gleichung mit partiellen Differentialen:

$$\frac{dQ}{d\sigma} \frac{dT}{dp} - \frac{dQ}{dp} \frac{dT}{d\sigma} = C$$

die Formel:

$$\begin{aligned} Q = F(T) - F \left\{ \int \frac{dp}{dT} d\sigma + \int dp \frac{dT}{dT} \frac{d}{d\sigma} \int \frac{dp}{dT} d\sigma \right. \\ + \int dp \frac{dT}{dT} \frac{d}{d\sigma} \int dp \frac{dT}{dT} \frac{d}{d\sigma} \int \frac{dp}{dT} d\sigma \\ \left. + \dots \dots \dots \right\} \end{aligned}$$

Diese Gleichung giebt für alle Körper der Natur das Gesetz der specifischen Wärme und der bei Aenderungen des Volums und des Drucks entwickelten Wärme, sobald man weiß, welche Beziehung zwischen Temperatur, Volum und Druck stattfindet.

**Berichtigung.** S. 576 Z. 13 von oben muß es heißen: um 0°,421 zu erhöhen, statt zu vergrößern.

### III. Ueber die latente Wärme des Wasserdampfs.

[Entnommen aus dem *Traité théorique et pratique des machines locomotives etc.* par Le Comte F. M. G. De Pambour. Edit. 2me. — Obwohl das Hauptresultat der Versuche des Hrn. De Pambour den Lesern schon durch den Aufsatz des Hrn. Baron Wrede (Ann. Bd. LIII S. 225) bekannt ist, so wird doch, bei der Wichtigkeit des Gegenstandes, die Mittheilung des nachfolgenden Details auch jetzt noch nicht überflüssig seyn.]

Wenn man Wasser verdampfen läßt, so steigt bekanntlich, trotz der unaufhörlich vom Feuerheerd zugeführten Wärmemenge, weder das Wasser noch der Dampf jemals in seiner Temperatur über  $100^{\circ}$  C. oder  $212^{\circ}$  F. Es muß daher alle Wärme, welche man unausgesetzt der Flüssigkeit zufügt, in den Dampf übergehen, in diesem aber in einem eigenthümlichen Zustand, dem gebundenen (latenten), enthalten seyn, weil diese Wärme für das Thermometer unmerklich ist, und sich nur im Moment der Verdichtung des Dampfs entwickelt.

Diese gebundene Wärme wird offenbar angewandt, um die Wassertheilchen in dem neuen Zustand als elastische Flüssigkeit gehörig auseinanderzuhalten, und sie wird von dem Dampf auf eine ähnliche Weise absorhirt, wie das Wasser beim Uebergange aus dem starren Zustande, d. h. aus dem Zustande des Eises, in den der Flüssigkeit Wärme verschluckt. Es ist indess von Wichtigkeit, die Menge derselben zu kennen, um mit Genauigkeit die Abänderungen, welche der Dampf erleiden kann, zu ermitteln.

Schon einige Versuche von Watt hatten gezeigt, daß der Dampf im Moment seiner Bildung oder in Berührung mit der Flüssigkeit dieselbe totale Wärmemenge enthält, bei welchem Grade der Spannung oder, wenn man will, bei welchem Grade von Dichtigkeit er auch gebildet seyn mag. Seitdem haben die Versuche von Sharpe und Clément dieses Resultat bestätigt. Dar-

aus ergibt sich, daß die Wärmemenge, welche der seine Flüssigkeit berührende Dampf im gebundenen Zustande enthält, in dem Maasse weniger beträgt als die Temperatur höher ist, so daß die gesammte Wärme oder die Summe der gebundenen und der vom Thermometer angezeigten Wärme ausgedrückt wird durch  $650^{\circ}$  C. oder  $1170^{\circ}$  F.

Southern dagegen schloß aus einigen Versuchen über den Druck und die Temperatur des Wassers, es sey der gebundene Theil der Wärme constant, und man müsse, um die gesammte Wärmemenge, die in einem, bei gegebener Temperatur gebildeten Dampf enthalten sey, zu erhalten, dieser Temperatur eine constante Zahl hinzufügen, welche die vom Dampf bei seiner Bildung verschluckte gebundene Wärme vorstelle.

Diese Ansicht ist einigen Physikern rationeller erschienen; allein die Beobachtungen, die, wir sogleich beibringen werden, scheinen uns die erste außer Zweifel zu setzen.

Man weiß, daß, wenn eine elastische Flüssigkeit sich in einen größeren Raum ausdehnt, diese Ausdehnung beständig von einer Senkung der Temperatur begleitet wird. Wenn also das erste der beiden Gesetze richtig ist, so folgt, daß der einmal unter einem gewissen Druck gebildete Dampf, wenn man ihn von der Flüssigkeit sondert, und ihm nur nicht durch ein äußeres Agens irgend einen Theil seiner ursprünglichen Wärme entzieht, sich in immer größere Räume ausdehnen und dabei zu immer niedrigeren Temperaturen herabgehen kann, ohne deshalb aufzuhören, für seine jedesmalige Temperatur auf dem Maximo der Dichtigkeit zu bleiben. Da wir nämlich voraussetzen, daß der Dampf materiell keinen Theil seiner gesammten Wärmemenge verloren hat, so folgt, daß er immer genau diejenige enthält, deren er bedarf, um bei seiner neuen Temperatur so gut wie bei seiner früheren auf dem Maximo der Dichtigkeit zu bleiben.



Ist dagegen das Southern'sche Gesetz richtig, so wird der Dampf, wenn man ihn, von dem erzeugenden Wasser getrennt, durch Ausdehnung in immer grössere Räume an Dichtigkeit schwächt, nicht mehr für seine neue Temperatur auf dem Maximo der Dichtigkeit bleiben. Er wird mehr Wärme enthalten als seinem neuen Maximo von Dichtigkeit zukommt, der Ueberschuß an Wärme wird frei werden, und da der Dampf von seiner Flüssigkeit getrennt ist, so kann dieser Wärmeanwuchs zwar nicht die Dichtigkeit des Dampfs erhöhen, aber er macht sich ganz fühlbar in der Temperatur.

Durch eine Reihe sehr zahlreicher Versuche, von denen sogleich die Rede seyn wird, haben wir nun gefunden, daß in einer Dampfmaschine, in welcher der Dampf unter sehr hohem Druck gebildet, und vor äußerer Erkaltung vollkommen geschützt wurde, dieser immer genau in dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit austrat, obwohl diels unter sehr niedrigen und sehr verschiedenen Drucken geschah. Das Southern'sche Gesetz ist also unzulässig, wenigstens wenn man nicht annehmen will, daß der Dampf, bei diesen starken Druckänderungen, durch den Contact mit denselben äußeren Flächen immer genau die bald große, bald geringe Wärmemenge verloren habe, um welche seine Temperatur hätte wachsen müssen. Demgemäß betrachten wir das Watt'sche Gesetz als alleinig von den Thatsachen unterstützt.

Um uns davon zu überzeugen haben wir im Dampfkessel einer Locomotive ein Thermometer und ein Luftmanometer angebracht, und eben so zwei dergleichen Instrumente an der Röhre, durch welche der Dampf, nachdem er seine Wirkung in der Maschine gethan, in die Atmosphäre entweicht. In dem Kessel bildete sich der Dampf unter einem Gesamtdruck von 40 bis 65 Pfund auf den Quadratzoll oder von 2,7 bis 4,4 Atmosphären, und er entwich in die Atmosphäre unter einem Druck, der, je nach den Umständen, von 20 bis 15 Pfund pro

Quadratzoll ging oder 1,40 bis 1,03 Atmosphären betrug. Hätte der Dampf, während seiner Wirkung in der Maschine, seine Temperatur behalten, so würde er z. B. mit dem Druck von 15 Pfund auf den Quadratzoll, aber zugleich mit der dem Druck von 65 Pfund entsprechenden Temperatur, bei welcher er gebildet wurde, ausgetreten seyn. Nichts von dem zeigte sich aber bei mehreren Hunderten von Versuchen, in denen wir diese Effecte beobachteten und aufzeichneten. Beständig fanden wir, daß der Dampf mit der Temperatur austrat, die seinem jedesmaligen Druck entsprach.

Folgende Tafel, welche die Resultate einiger dieser Versuche enthält, wird eine Idee von ihnen geben:

Gesamtdruck des Dampfs im Kessel, nach dem Manome- ter und dem Thermometer.	Entspre- chende Temperatur.	Gesamtdruck des Dampfs, beim Austreten aus der Maschine. Pfund auf den Quadratzoll.		Entsprechende Temperatur.
		nach Manometer.	nach Thermomet.	
Pfund pro Quadratzoll.	Fahrenheit's Grade.			Fahrenheit's Grade.
59	293,0	16,5	16,5	218,0
60	294,1	16,5	16,5	218,0
61	294,9	16,5	16,5	218,0
63	297,0	16,5	16,5	218,0
62	295,9	17,5	17,5	221,1
61	294,9	18,5	18,5	224,1
61	294,9	19,5	19,5	226,9
59	293,0	19,5	19,5	226,9
59	293,0	20,25	20,25	229,0
59	293,0	20,5	20,5	229,6
59	293,0	20,25	20,25	229,0
46	277,1	18,0	18,0	222,6
49	281,0	18,5	18,5	224,1
54	287,2	20,0	20,0	228,3
56	289,6	21,0	21,0	231,0
51	283,6	21,5	21,5	232,3
51	283,6	21,25	21,25	231,6
53	286,0	20,5	20,5	229,6
52	284,8	19,0	19,0	225,6

Gesamtdruck des Dampfs im Kessel, nach dem Manome- ter und dem Thermometer.  Pfunde pro Quadratzoll.	Entspre- chende Temperatur.  Fahrenheit's Grade.	Gesamtdruck des Dampfs, beim Austreten aus der Maschine. Pfunde auf den Quadratzoll.		Entsprechende Temperatur.  Fahrenheit's Grade.
		nach Manometer.	nach Thermomet.	
51	283,6	19,0	19,0	225,6
52	284,8	19,0	19,0	225,6
51	283,6	19,0	19,0	225,6
51	283,6	18,5	18,5	224,1
53	286,0	18,5	18,5	224,1
54	287,2	18,5	18,5	224,1
57	290,7	18,5	18,5	224,1
58	291,9	18,5	18,5	224,1
62	295,9	17,25	17,25	220,3
64	298,1	17,75	17,75	221,8
62	295,9	18,0	18,0	222,6
61	294,9	18,75	18,75	224,8
64	298,1	21,50	21,50	232,3
60	294,1	21,5	21,5	232,3
60	294,1	20,75	20,75	230,3
61	294,9	20,75	20,75	230,3
62	295,9	21,25	21,25	231,6
63	297,0	21,75	21,75	232,9

Aus diesen Versuchen sieht man, daß der Dampf, nachdem er in dem Kessel bei sehr hohem Druck und sehr hoher Temperatur gebildet worden, mehr oder wenig an Druck in der Maschine verliert, zugleich aber auch an Temperatur abnimmt, so daß er immer auf dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit bleibt <sup>1)</sup>).

- 1) Ohne die Richtigkeit der Folgerung, welche der Verfasser hieraus auf die latente Wärme des Wasserdampfs gezogen hat, im Geringsten verdächtigen zu wollen, glaube ich doch bemerken zu müssen, daß Lamé in seinem *Traité de Physique*, T. I. *Leç. XXI*, angiebt, es habe sich Dulong durch Versuche überzeugt, daß weder das Watt'sche noch das Southern'sche Gesetz ganz richtig sey. Sehr wünschenswerth wäre es gewiß, zu erfahren, in wiefern sich über

In der zum Versuch angewandten Maschine befand sich der Dampf, während seiner ganzen Action, vollkommen gegen jede äußere Erkaltung geschützt. Denn das Rohr, welches ihn aus dem Kessel in den Cylinder führte, war zuvörderst in den Dampf des Kessels selbst getaucht, bis zu dem Punkt, wo es in die Kammer des Schornsteins trat. Dann durchlief er sowohl in dem Zwischenraum, welcher diesen Eintrittspunkt vom Cylinder trennte, als während seiner Action in dem Cylinder selbst und von seinem Austritt aus dem Cylinder bis zur Mündung der Leitröhre Räume, die gänzlich von dem Schornstein eingeschlossen waren, und in denen er also unmittelbar mit der Flamme und den heißen Gasen vom Feuerheerd in Berührung stand. Er konnte also von außen nicht abgekühlt werden.

Aus dem Vorstehenden geht also hervor, daß in den Dampfmaschinen, die mehr oder weniger gegen jede Erkaltung von Außen geschützt sind (und in denen andererseits der Dampf, nach der Trennung von dem Wasser, auch keine neue Erwärmung erleidet — was indess nie vorkommt), der Dampf, während der Wirkung der Maschine, immer auf dem seiner Temperatur entsprechenden Maximo von Dichtigkeit verbleibt, wie wenn er nie aufgehört hätte mit dem erzeugenden Wasser in Berührung zu bleiben.

diese, wahrscheinlich bloß auf einer mündlichen Mittheilung beruhenden Angabe etwas Näheres unter den nachgelassenen Papieren des verewigten Dulong vorfinde. P.

#### IV. Ueber die Verbindungen des Phosphors mit dem Schwefel; von J. J. Berzelius.

(Schluß von S. 478.)

**S**chwefelphosphor ( $\text{P}^{\text{'''}}$ ), *Fosforsvaflighet* <sup>1)</sup>. Bekanntlich hat schon Serullas diese Verbindung vor längerer Zeit auf die Weise dargestellt, daß er Phosphorsuperchlorür durch einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas zersetzte. Dabei geht Chlorwasserstoff in Gasform fort, und es bleibt Schwefelphosphor ( $\text{P}^{\text{'''}}$ ) in Form einer blafgelben, nicht krystallisirten Masse zurück.

Man kann ihn auch hervorbringen, wenn man rothen Unterschwefelphosphor genau mit 2 At. Schwefel mengt und auf dem Sandbad in einer kleinen Retorte mit lose zugepfropften Hals erhitzt. Im Vereinigungs Augenblick entsteht eine höhere Temperatur und ein Theil der Masse sublimirt mit Heftigkeit. Ist dies geschehen, so setzt man den Pfropfen fest auf und erhöht die Lampenflamme zur stärkeren Hitze. Er sublimirt sehr langsam und erfordert ein Glühen des Sandbades am Boden; und selbst diese Hitze bedarf einer längeren Unterhaltung, wenn das Ganze sublimiren soll. Es bilden sich blafs

1) Buchstäblich: *Phosphorschweflichkeit*. Da wir dies Wort im Deutschen nicht füglich gebrauchen können, und andererseits die bisher aus dem Lateinischen gebildeten Ausdrücke auch mancherlei Einwürfen ausgesetzt sind, so habe ich es für diese Abhandlung vorgezogen, die beiden, der phosphorigen und Phosphor-Säure entsprechenden Schweflungsstufen des Phosphors, welche im Schwedischen respective die Namen *Fosforsvaflighet* und *Fosforsvafla* führen, kurzweg *Schwefelphosphor* zu nennen, zur Unterscheidung derselben aber immer die Formeln beizusetzen. Für die Salze dieser beiden sauren Schweflungsstufen, sind die schwedischen Ausdrücke *fosforsvaflig* und *fosforsvaflad* durch *phosphorschweflig* und *phosphorgeschwefelt* wieder gegeben.

P.

citronengelbe Tropfen, die sich lange nach dem vollständigen Erkalten weich halten wie  $S_y$ . Ist nicht Alles sublimirt, so ist auch das Unsublimirte weich.

Man kann ihn auch so erhalten, dafs man ein unterphosphorschwefliges Schwefelsalz genau mit der zur Bildung von Schwefelphosphor ( $P$ ) erforderlichen Menge Schwefel vermenget und dann die Masse gelinde erhitzt, entweder in einer kleinen Retorte oder noch besser in dem zuvor beschriebenen Kugelapparat in einem langsamen Strom von Wasserstoffgas. Wenn das unterphosphorschweflige Salz blofs halb so viel Basis enthält als der Phosphor, verwandelt zu Schwefelphosphor ( $P$ ), sättigen kann, so sublimirt die Hälfte von diesem neugebildeten Schwefelphosphor, während ein phosphorschwefliges Salz zurückbleibt. Aus dem unterphosphorschwefligen Schwefelmangan sublimirt der ganze Gehalt von Schwefelphosphor ( $P$ ) und es bleibt nur Schwefelmangan zurück, welches bei Lösung in Salzsäure nur eine Spur von Schwefel ungelöst zurückläfst.

Der Schwefelphosphor ( $P$ ), so erhalten, ist gelblich, durchsichtig, so lange er weich ist, und dann wird er undurchsichtig und gelbweifs. Er ist ohne Geruch und Geschmack, raucht nicht an der Luft. Er schmilzt leicht und entzündet sich, wobei er mit Phosphorflamme und dickem Rauche brennt. An feuchter Luft wird er allmählig naß und weich; er röthet dann Lackmuspapier ganz stark, und schmeckt, auf die Zunge gebracht, erst hepatisch und hinterher bitter, was lange anhält. Diefs geschieht sowohl mit dem sublimirten als nicht sublimirten. Er löst sich leicht und mit gelber Farbe in ätzendem Alkali, selbst im Ammoniak, wenn es nicht sehr verdünnt ist, eben so in einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, ohne äufsere Wärme. Bei dieser letzteren Lösung wirkt die eine Hälfte des Alkalis auf den

Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) und die andere geht in Bicarbonat über. Dabei wird jedoch Schwefel abgeschieden. Aus diesen Lösungen wird der Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) durch Säuren gefällt, wobei er aus einer sehr verdünnten Lösung so blafs gefärbt sich ausscheidet, dafs er fast weifs aussieht. Er ist so leicht und flockig, dafs er nicht vor 24 Stunden niedersinkt. Dann hat er eine gelbe Farbe angenommen, und wird beim Waschen und Trocknen citronengelb.

Das Phänomen der Erhitzung, welches bei der Vereinigung von Unterschwefelphosphor und Schwefel vor sich geht, scheint eine wesentliche Bedingung zur Entstehung des Schwefelphosphors ( $\overset{'''}{P}$ ) zu seyn; denn wenn die rothe Modification des Unterschwefelphosphors gepulvert, mit der zur Verwandlung in Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) erforderlichen Menge Schwefel wohl vermengt und sodann mit ätzendem Ammoniak oder Kali behandelt wird, so entsteht kein phosphorschweißiges Salz, sondern nur dieselbe Lösung, welche man mit rothem Unterschwefelphosphor, ohne Schwefel, erhält. Wenn flüssiger Unterschwefelphosphor, der sich oft trübe erhält, einige Augenblicke mit ätzendem Ammoniak geschüttelt wird, so wird er klar und das Ammoniak färbt sich gelb. Giefst man es nun sogleich ab und übersättigt es mit Salzsäure, so fällt Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) nieder. Läfst man die Flüssigkeit in Berührung mit dem Unterschwefelphosphor stehen, so verliert sie ihre Farbe und der Unterschwefelphosphor wird trüber als zuvor.

Uebergiefst man ihn mit einem Gemenge von Alkohol und Ammoniak, so wird er noch trüber, und nach 24 Stunden ist er fast milchweifs, während sich ein weisses Salz in feinen Krystallschuppen ausgeschieden hat. Diefs Salz ist ein Ammoniaksalz von einer der Säuren des Phosphors. Die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salz-

säure übersättigt, giebt nunmehr keinen Niederschlag; concentrirtes ätzendes Ammoniak färbt sich nicht mit dem fast weissen Phosphorliquidum und es bleibt trübe, aber gelb. Hier ist folglich eine andere Modification eingetreten, die ich jedoch nicht näher untersucht habe. Ist hierin wohl der Phosphor in den weissen allotropischen Zustand übergegangen? — Ich habe keine Methode erdenken können, um mir Antwort auf diese Frage zu verschaffen.

Flüssiger Unterschwefelphosphor, der mit Supersulfuret zusammengeschmolzen worden, erleidet, bei Behandlung mit ätzendem Kali oder ätzendem Ammoniak, in der Kälte eine geringe Einwirkung, und verliert bei etwa  $+50^{\circ}$  C. unaufhörlich Schwefel ohne Schwefelphosphor,

$\overset{'''}{P}$  oder  $\overset{'''}{P}$ , zu bilden, wie ich im Vorhergehenden gezeigt habe. Diefs bestätigt noch weiter, dafs Phosphor und

Schwefel nicht eher  $\overset{'''}{P}$  und  $\overset{'''}{P}$  hervorbringen als in einer Temperatur, in welcher eine Wärme-Entwicklung bei ihrer Vereinigung stattfindet.

*Phosphorschweflige Salze.* Ich habe schon bei der Bereitung von  $\overset{'''}{P}$  angeführt, dafs diese erhalten werden, wenn man unterphosphorschweflige Salze erhitzt, nachdem sie zusammengerieben sind mit der Proportion Schwefel, welche erforderlich ist, um mit dem im Salze enthaltenen Unterschwefelphosphor Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) zu geben. Dieselbe Bereitungsmethode dient statt der Analyse. Ich hatte indess anfänglich eins oder das andere dieser Salze auf anderem Wege erhalten als mir das entstandene Product noch nicht bekannt war, und werde daher deren Analyse angeben.

*Phosphorschwefliges Schwefelkupfer* im Minimo des Schwefelgehalts. Ich fällte eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in ätzendem Ammoniak mit einer Lösung von Natronhepar. Es entstand ein brauner Nieder-



schlag, Kupfer-Bisulfur,  $\text{CuS}^2$ , welches wohl gewaschen und im luftleeren Raum getrocknet wurde. Auf zuvor beschriebene Weise mit flüssigem Unterschwefelphosphor behandelt, verband es sich mit demselben unter ganz starker Wärme-Entwicklung. Der Ueberschufs an Unterschwefelphosphor wurde bei möglich geringster Wärme in einem Wasserstoffgasstrom abdestillirt, und dadurch eine dunkelgelbe Verbindung erhalten. Diese, auf die früher angegebene Weise analysirt, gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kupfer	51,537	4	53,098
Schwefel	35,174	5	33,742
Phosphor	13,090	2	13,162
	<hr/> 99,801.		

Dies Atomverhältniß entspricht der Formel  $\text{Cu}^2\text{P}$ . Der Ueberschufs an Schwefel und der entsprechende geringere Gehalt an Kupfer entspringt aus einer kleinen Einmischung von phosphoreschwefeltem Schwefelkupfer.

Diese Verbindung hat folgende Eigenschaften. Sie ist dunkelgelb, pulverförmig, läßt sich an offner Luft entzünden, und brennt mit schwacher Phosphorflamme und schwachem Rauch, dabei eine Masse hinterlassend, welche glüht und nach schwefliger Säure riecht. Bei trockner Destillation bis zu anfangendem Glühen erhitzt, giebt sie Schwefel und hinterläßt ein dunkelbraunes Pulver, dunkler als das, welches übrig bleibt bei trockner Destillation von unterphosphorschwefligem Schwefelkupfer im Maximo des Schwefelgehalts. Dieser Rückstand ist ein unterschwefliges, aber natürlicherweise basisches Salz,  $=\text{Cu}^2\text{P}$ .

*Phosphorschwefliges Schwefelsilber.* Ehe ich die Gefahr bei Vereinigung von Phosphor und Schwefel in hoher Temperatur kannte, stellte ich folgenden Versuch an, welchen ich, ungeachtet er glücklich ablief, doch

nicht wiederholen möchte. Ich wog in dem gewöhnlichen Apparat fein zertheiltes Silber ab, legte sodann Phosphor hinein und erhitze damit das Silber in Wasserstoffgas bis der Phosphor in's Kochen kam, in der Vermuthung, es möchte sich zuerst Phosphorsilber bilden. Diefs geschah aber nicht, und daher liefs ich den Apparat erkalten. Ich brachte nun vier Atomgewichte Schwefel hinein und erhitze das Ganze aufs Neue in einem Wasserstoffgasstrom. Die Vereinigung geschah mit der äufsersten Heftigkeit und der meiste Phosphor wurde in die zweite Kugel übergetrieben. Darauf wurde der Rest des Phosphors bei ganz gelinder Hitze in einem Wasserstoffgasstrom abdestillirt, und als der obere Theil der Kugel frei war von sichtbaren Tropfen, liefs man die Masse im Wasserstoffgas erkalten.

Die erhaltene Masse war zu einem grauen Klumpen zusammengebacken, welcher nach dem Zerschlagen der Kugel herausgenommen wurde. Sie liefs sich ganz leicht zu einem Pulver zerreiben, welches hellgelb war. Hie und da erschien ein Silberflitterchen in dem Pulver. Es wurde durch Brennen mit chlorsaurem Kali und kohlen-saurem Natron analysirt. Es gab:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Silber	66,300	2	65,911
Schwefel	25,476	5	24,524
Phosphor	8,238	2	9,565
	<u>100,014</u>		

$\text{=Ag}^2\text{P}^{\text{'''}}$ , mit derselben Abweichung im Schwefelgehalt wie die vorübergehende Verbindung, entsprungen aus der Bildung von etwas phosphorgeschwefeltem Salz.

Diese beiden Versuche im Zusammenhang mit der Synthesis der phosphorschweifligen Salze durch Zusatz von 2 At. Schwefel zu 1 At. unterphosphorschweifligem Salz, wobei die Hälfte des Schwefelphosphors ( $\text{P}^{\text{'''}}$ ) subli-

mirt, zeigen hinreichend, daß diese Salze aus 1 Atom Schwefelphosphor ( $\text{P}'''$ ) und 2 At. Schwefelbasis bestehen, und daß folglich der Schwefelphosphor ( $\text{P}'''$ ) in diesem Fall die schweflige Säure nachahmt.

Das phosphorschweiflige Schwefelsilber ist blafsgelb, leicht zerreibbar, abfärbend, und ganz leicht zersetzbar von Salpetersäure, welche es auflöst, ohne besonders Schwefel abzuscheiden. Bei trockner Destillation, bei anfangendem Glühen, giebt es Schwefel, und hinterläßt ein dunkelbraunes Pulver, welches  $\text{Ag}^2\text{P}$  ist.

*Phosphorschweifliges Schwefeleisen.* Ich behandelte fein gepulverten, reinen, natürlichen Schwefelkies auf gewöhnliche Weise mit flüssigem Unterschwefelphosphor. Die Vereinigung geschah mit besonderer Heftigkeit, und nach der Abdestillation des Schwefelphosphors ( $\text{P}'''$ ) blieb ein Klumpen zurück, welcher auswendig roth erschien, aber nur durch einen Ueberzug von  $\text{P}^2\text{S} + \text{PS}$ , indem er inwendig dunkelgelb, etwas körnig und schwach metallglänzend war. Auf ähnliche Weise wie die Kupfersalze analysirt, gab er:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Eisen	33,897	2	32,738
Schwefel	47,981	5	48,438
Phosphor	18,122	2	18,824

=  $\text{Fe}^2\text{P}'''$  mit der Abweichung, welche die Bereitungs-  
methode mit sich führt.

Das phosphorschweiflige Schwefeleisen löst sich nicht in Salzsäure, selbst nicht beim Kochen; aber an feuchter Luft zersetzt es sich langsam und riecht dann schwach nach Schwefelwasserstoff. Bei trockner Destillation giebt es einen schwarzbraunen Rückstand,  $\text{Fe}^2\text{P}$ , welcher nicht von Salzsäure, sondern erst von kochendem Königswasser angegriffen wird.

*Phosphorschwefliges Schwefelquecksilber* erhält man, wenn man das unterphosphorschweflige Salz auf dem Sandbad in einer kleinen Retorte mit verkorktem Halse erhitzt und dabei die Hitze nicht höher als bis ungefähr zum Siedpunkt des Schwefels treibt, was leicht zu controliren ist, wenn man eine zugeschmolzene Proberöhre, die etwas Schwefel enthält, neben der Röhre in das Sandbad steckt. Dabei sublimirt eine schwarze Masse, welche meistens aus Quecksilberkügelchen besteht, und in der Retorte bleibt eine weißse, ein wenig in's Gelbe fallende Masse zurück, die phosphorschwefliges Schwefelquecksilber ist. Ich habe dasselbe nicht analysirt, aber seine Eigenschaft, bei der zu seiner Verflüchtigung erforderlichen Temperatur in zwei sublimirte Salze, nämlich unterphosphorschwefliges und phosphorgeschwefeltes Schwefelquecksilber zu zerfallen, wie ich bei Beschreibung des letzteren näher auseinandersetzen werde, beweist hinreichend die Natur der Zusammensetzung.

*Phosphorschwefliges Schwefelalkali.* In dem Vorhergehenden beschrieb ich die Versuche mit kohlen-sau-rem Natron und flüssigem Unterschwefelphosphor, welche zur Entstehung der rothen Schwefelphosphorverbindungen führten. Diese Versuche fallen ganz verschieden aus je nach der Temperatur, in der sie angestellt werden.

Wenn die dabei angewandte Temperatur so niedrig ist, daß die Masse nicht roth, sondern nur gelb wird, und man erhält sie so lange in dieser Temperatur, bis sie ganz zur Oberfläche hinauf gelb geworden, ohne sich am Boden geröthet zu haben, und läßt sie dann erkalten, so ist die Hälfte des Carbonats zu Bicarbonat geworden und die andere Hälfte hat auf den Unterschwefelphosphor eingewirkt. Es ist hiebei zweckmäfsig, daß das Salz nicht frisch geglüht sey, sondern etwas Feuchtigkeit enthalte, welche im Bicarbonat steckt. Wenn man Wasser auf die Masse gießt, so riecht sie einen Augen-

blick nach Phosphorwasserstoffgas. Man erhält eine gelbe Auflösung und ein reichliches weißgelbes Pulver bleibt ungelöst. Wenn diese Auflösung sogleich abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt wird, so entwickeln sich Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und man erhält einen eben nicht bedeutenden Niederschlag, welcher Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) ist. Aus dem Ungelösten zieht ätzendes Ammoniak noch eine Portion Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ) aus, und es hinterläßt ein Gemenge von Unterschwefelphosphor in beiden isomeren Modificationen, auf welches frisches Ammoniak nur schwach einwirkt. Die Lösung schmeckt, vor der Sättigung mit Säure, scharf alkalisch und schwach hepatisch. Es sieht aus, wie wenn die Kohlensäure des Bicarbonats beim Zutritt des Wassers einen Theil des Schwefelphosphors ( $\overset{'''}{P}$ ) abgeschieden hätte.

Wenn man dagegen die Hitze so verstärkt, daß die Masse durch und durch roth wird, und sie so lange unterhält, daß aller Unterschwefelphosphor in der flüssigen Modification abgedunstet ist, so muß man die Masse, ehe sie an die Luft kommt, befeuchten, weil sie sonst Feuer fängt. Die Lösung in Wasser wird dann ölbrown, und giebt, bei Uebersättigung mit Säure, sehr reichlich Schwefelphosphor ( $\overset{'''}{P}$ ), aber dieser ist dunkel gefärbt, und giebt beim Trocknen eine braune Masse, die mit einem humusartigen Stoff gemengt ist. In dem Augenblick, wo die Masse feucht wird, riecht sie immer nach Phosphorwasserstoffgas. Die Masse, die nach dem Auswaschen des Salzes übrig bleibt, hat eine schön mennigrothe Farbe, und ist, nach einer damit angestellten Analyse, ein Gemenge von  $P^2S + PS$  und  $PS$ , welches bei verschiedenen Operationen verschieden tief roth und ungleich eingemengt erhalten wird. Wenn man beim Abtreiben des flüssigen Unterschwefelphosphors, was bei dieser gelinden Hitze sehr langsam vor sich geht und mehrere Stunden Zeit erfordert, die Hitze zu sehr erhöht, so sieht

man die zuvor schön rothe Farbe minder rein werden und in's Bräunliche übergehen. Wenn nach beendeter Operation Wasser auf die Masse kommt, so wird sie braun und giebt eine schwarzbraune Flüssigkeit, welche, auf ein Filtrum gebracht, das Papier durch und durch schwarz färbt, und, durchgegangen; je nach der Hitze, dunkel ölbraun bis fast schwarz und in dünnen Schichten weinroth ist. Salzsäure bewirkt darin einen Niederschlag, welcher, auf ein Filtrum gesammelt, schwarzbraun ist und den humusartigen Stoffen gleicht, welche bei Zerstörung vieler organischer Körper erhalten werden. In meinen Versuchen geschah dies besonders bei einer Temperatur, die desto niedriger lag, je vollständiger das kohlen-saure Natron zu Anfange der Operation von Feuchtigkeit befreit worden war.

Die filtrirte, mit Säure gefällte Flüssigkeit ist gelbbraun, und läßt mehr humusähnlichen Stoff fallen, wenn darin Salmiak aufgelöst wird. Dieser Stoff ist heller braun.

Wenn man den schwarzen Niederschlag auf einem Filtrum auswäscht und sodann noch feucht mit ätzendem Ammoniak behandelt, so geht eine braungelbe Flüssigkeit durch, und auf dem Filtrum bleibt ein rufsschwarzer Stoff zurück, der mit Ammoniak gewaschen werden kann. Dunstet man die Ammoniaklösung im Wasserbade zur Trockne ein, so hinterläßt sie eine in Wasser nicht lösliche Masse, die Ammoniak enthält, und die im Ansehen und im übrigen Verhalten dem doppelt huminsaueren Ammoniak gleicht. Sie löst sich leicht wieder in Ammoniak, mit Hinterlassung von Etwas des Folgenden, welches durch Eintrocknen darin unlöslich geworden ist.

Der schwarze, in Ammoniak unlösliche Stoff löst sich in ätzendem Kali mit so tief weinrother Farbe, daß sie nur durchscheinend ist; durch Essigsäure wird er in schwarzen Flocken daraus gefällt, welche im durchscheinenden Lichte röthlich sind. Nach dem Trocknen ist er

schwarz und undurchsichtig. Ich habe diese Körper nicht in hinreichender Menge dargestellt, um sie einer näheren chemischen Untersuchung unterwerfen zu können. Beide röthen das Lackmuspapier. Der erstere enthält als mechanische Einmischung Schwefelphosphor ( $P^m$ ), aber der letztere enthält sowohl Schwefel als Phosphor. Er wird äußerst träge von Königswasser gelöst, und kann lange damit gekocht werden, ohne dafs mehr als ein geringer Theil gelöst wird; in dem Aufgelösten findet man Schwefelsäure und Phosphorsäure.

Wenn bei dem zuvor angegebenen Versuch die Hitze bis zum Glühen getrieben wird, so verschwindet die rothe Farbe, flüssiger Schwefelphosphor destillirt über und eine schwarze Masse bleibt zurück, die sich nicht mehr entzündet, wenn sie an die Luft kommt. Wasser zieht daraus Natronhepar und phosphorsaures Natron aus, dabei eine schwarze Masse ungelöst lassend, aus welcher das Waschwasser eine geringe Portion von dem letzt erwähnten schwarzen Stoff, vereinigt mit Alkali, auszieht. Dieser schwarze Stoff sieht nach dem Trocknen wie Kohle aus. Vor dem Löthrohr erhitzt, brennt er einen Augenblick mit schwarzer Phosphorflamme, und schmilzt endlich zu einer klaren Perle, welche nach dem Erkalten klar bleibt, und leicht als das gewöhnliche Reagenz für Löthrohrversuche, nämlich als saures phosphorsaures Natron erkannt werden kann. Klar ist also, dafs die kohlige Masse eine Einmischung von sogenanntem metaphosphorsaurem Natron enthält, welches nicht sogleich in kaltem Wasser gelöst wird. Ich kochte deshalb die schwarze Masse mit Wasser, zu dem ab und zu etwas Ammoniak gesetzt ward; dadurch wurde es allmählig aufgelöst, mit Zurücklassung eines leichten schwarzen Pulvers, welches auf ein Filtrum gebracht, ausgewaschen und nach dem Trocknen in einem durch Kalkwasser geleiteten Strom Sauerstoffgas verbrannt wurde. Die Verbrennung war nicht besonders lebhaft, und hinterliess ein geringes schwar-

zes Skelett von Kohle, eingeschlossen in einen kleinen Hinterhalt von saurem phosphorsaurem Natron und etwas Phosphorsäure, welche sich leichter als das Salz in Wasser auflöste. Das Kalkwasser fällte reichlich kohlensaurer Kalk, wurde aber unter der Operation gelbbraun, gleichsam wie wenn die schwarze Masse sich mit dem Gase verflüchtigt und sich im Kalkwasser gelöst hatte. Nach ein Paar Stunden war das Kalkwasser wieder farblos und hatte körnigen kohlensaurer Kalk abgesetzt. Das Klare wurde abgossen, der kohlensaure Kalk löste sich mit Brausen in Salzsäure, die Lösung wurde zur Verjagung der Kohlensäure gekocht und sodann mit ätzendem Ammoniak gesättigt, worauf etwas phosphorsaurer Kalk in der gewöhnlichen Form der Knochenerde gefällt wurde.

Die Erklärung hievon scheint die zu seyn, daß der Schwefelphosphor bei einer gewissen, nicht besonders hohen Temperatur, in solcher Weise auf das bis dahin unzersetzte kohlensaure Natron einwirkt, daß die Kohlensäure reducirt, und doppelt phosphorsaures Natron nebst Schwefelnatrium im Maximo gebildet wird, wobei das erstere, wenn kein Wasser zugegen ist, in sogenanntes metaphosphorsaures Natron übergeht. Die Kohle dagegen verbindet sich mit einer Portion Phosphor, und wenn die Hitze nicht hoch steigt, hält sie viel Phosphor, welcher bei seiner Einwirkung auf das Lösungswasser eine Säure des Phosphors hervorbringt, wobei die Kohle den Wasserstoff und Wasser aufnimmt, und sich in einen humusartigen Körper verwandelt, welcher etwas Schwefelnatrium zersetzt und sich in der Flüssigkeit löst. Stieg die Hitze höher, so hält die Kohle noch weniger Phosphor und die dann entstehende Verbindung ist folglich viel reicher an Kohle. Es ist also sehr leicht, es so einzurichten, daß man nur die erste erhält, und mit einer etwas höheren Temperatur kann man leicht hauptsächlich die dunkelste der hier beschriebenen in Alkali löslichen Verbindungen erhalten.



*Phosphorschwefel (Fosforsvafsa,  $\text{P S}^3$ )*. Dieser zuvor unbekannte Körper entsteht nicht unmittelbar aus Phosphor und Schwefel bei einer Temperatur unter  $+100^\circ$  C. Wir haben gesehen, daß dann der Phosphor mit mehr Schwefel, als zur Bildung von  $\text{PS}^3$  erfordert wird, ein krystallisirtes Supersulfuret giebt. Wenn sie dagegen bei einer etwas höheren Temperatur vereinigt werden, so geschieht es mit einem Feuerphänomen, welches freilich nicht so intensiv ist als das, wenn ein Aequivalent Phosphor sich mit 5 Atomen Sauerstoff verbindet, das aber doch, wenn im Vereinigungs Augenblick beide zusammenschmelzen, eine höchst gewaltsame Explosion veranlaßt, die nicht nur durch das Zerspringen des Gefäßes, sondern auch durch das herumgeschleuderte Feuer gefährlich ist, so daß der Experimentator sowohl Wunden als Brandschäden zu befürchten hat. Ich bin zwei solchen Explosionen ohne sonderlichen Schaden entgangen, um so glücklicher, als ich bei keiner die Gefahr ahnete, und folglich keine Vorsicht getroffen hatte, mich dagegen zu schützen.

In eine kleine Retorte, die vor der Lampe zufällig aus einem ganz dicken und weitem Glasrohr geblasen war, legte ich Phosphor und Schwefel, im Verhältniß von 1 Aequivalent des ersteren auf 5 Atome des letzteren. Die Retorte wurde mittelst Kautschuckröhren in Verbindung gesetzt mit einer Röhrenleitung von der Luftpumpe her und die Luft bis auf  $\frac{1}{8}$  Zoll Druck ausgepumpt. Die Vorrichtung hielt vollkommen dicht. Ich hielt nun eine einfache Weingeistlampe unter die Kugel. Phosphor und Schwefel, die in Stücken eingelegt waren, begannen sich zu verbinden, wobei ein bleicher Schein sich über den geschmolzenen Theil ausbreitete. Die Lampenflamme war wenig bedeutend, und wurde mitunter fortgezogen, um die Masse nicht zu hastig zu erhitzen. Nun wurde sie wieder hingesezt, und einige Augenblicke darauf durchfuhr den Apparat ein blendender Blitz und

mit einem Knall, wie ein Pistolenschuss, schoss eine Feuersäule heraus, die erst in die Höhe ging, dann aber niederfiel und rasch ausbrannte. Zu meinem Glück hielt die dicke Retorte, und die Kautschuckröhre öffnete sich, der Masse Ausflufs gebend.

Meine Verwunderung über dieses Phänomen war grofs, da ich dessen Natur noch nicht verstand, und es mir unerwartet kam, weil ich bei Temperaturen unter  $100^{\circ}$  vielfältig Phosphor und Schwefel zusammengeschmolzen hatte, ohne dabei die geringste Spur von Gefahr zu bemerken, um so mehr, da ich noch der älteren Meinung war, dafs die Ursache der beobachteten Explosionen in einer augenblicklichen Zersetzung von Feuchtigkeit liege, und ich diese doch sorgfältig entfernt hatte.

Der Retortenhals und das Ende der Röhrenleitung gegen den Hahn der Luftpumpe hin, waren hernach inwendig bekleidet mit einer dünnen, blafs gelben, durchscheinenden Haut, welche aus dem condensirten Product dieser gewaltsamen Vereinigung bestand. Es war Schwefelphosphor,  $PS^5$ , und liefs sich von einer Stelle zur andern sublimiren, wenn die Luft abgehalten wurde. An offner Luft brannte es mit schwacher weifser Flamme und starkem weifsen Rauch, und nach ein Paar Tagen, da die Röhre offen gelegen hatte, war sie undurchsichtig, konnte mit Wasser ausgewaschen werden, und das Meiste war in Phosphorsäure und Schwefelsäure verwandelt.

Ich machte mir nun die Vorstellung, dafs wenn der Phosphor zuvor mit einer Portion Schwefel vereinigt wäre, und man ihn bei gelinder Hitze auf ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel in richtig abgewogenem Verhältnifs einwirken liesse, Schwefelphosphor,  $PS^5$ , ohne gewaltsame Feuer-Erscheinung gebildet werden und überdies mit Schwefelnatrium vereinigt bleiben würde. Ich vermengte deshalb 8 Grm. frisch geglühtes kohlensaures Natron mit eben so viel reinem Schwefel, brachte das Gemenge in eine kleine starke Retorte und übergofs

es mit 10 Grm. flüssigen Unterschwefelphosphor; den Hals der Retorte legte ich in eine Sandkapelle, gebildet aus einem alten schadhaften Platintiegel, und erhitze sie ganz vorsichtig über einer Weingeistlampe mit cylindrischem Docht. Es dauerte sehr lange bis zu einer sichtbaren Wirkung. Ich muß hinzusetzen, daß der Unterschwefelphosphor nicht unter Wasser zusammengeschmolzen und deshalb ganz wasserfrei war. In einem Augenblick explodirte der Apparat mit Gewalt. Der Knall davon beraubte mich mehrere Minuten lang des Gehörs. Ich war indess nur unbedeutend davon getroffen worden, aber meine Augengläser waren, als ich zur Besinnung kam, undurchsichtig und mit einer Salzmasse bekleidet, welche mir zu einer näheren Untersuchung Anlaß gab. Von der Retorte und deren Hals fand ich keine Glasscherben weiter als einige Splitter am Boden im Tiegel; dieser Boden war aufgesprengt und der Tiegel fand sich dreikantig durch die Einklemmung in den Triangel, auf welchem er gestanden hatte. Auf den Glasstücken im Tiegel war keine Masse zurückgeblieben. Das von den Augengläsern Abgespülte enthielt Natronhepar nebst phosphorsaurem Natron, und hinterließ bei Auflösung dieselbe phosphorhaltige Kohle ungelöst, welche ich zuvor beschrieben.

Ich versuchte nun eine concentrirte Lösung von Schwefelkalium, erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali mit Kohlenpulver, zu behandeln mit Schwefelphosphor, der aus  $P+5S$  zusammengeschmolzen war, und ein krystallisirtes Magma von Supersulfür und Unterschwefelphosphor darstellte. Er wurde in der Kälte sehr träge angegriffen, so daß noch nach 24 Stunden das Volumen des Ungelösten wenig verringert zu seyn schien. Ich stellte ihn nun in gelinde Wärme, und als er etwa  $40^{\circ} C.$  erlangt, schüttelte ich ihn eine Weile; dabei löste er sich ganz stark mit Absetzung feiner Salzkrystalle, und als nur noch eine ganz kleine Perle vom flüssigem Un-

terschwefelphosphor übrig war, stellte ich ihn wieder in die Wärme, welche nun bis etwa  $47^{\circ}$  C. gestiegen war. Zu meiner Verwunderung hatte sich nach einer Viertelstunde ein flüssiger Körper abgesetzt, welcher nach dem Erkalten gestand und wasserfreier Phosphor war. Aus der abgegossenen Flüssigkeit fällten Säuren Schwefel, der nur eine ganz geringe Spur von Phosphor enthielt. Welche Phosphorverbindung auch in dem Aufgelösten enthalten seyn mochte, so zeigte doch der Erfolg, daß das überschüssige Schwefelkalium sich auf Kosten desselben in ein Multisulfür verwandelte und Phosphor zwischen  $40^{\circ}$  und  $47^{\circ}$  niederschlug. Obwohl hieraus also hervorgeht, daß auf diese Weise unter  $+40^{\circ}$  ein Schwefelsalz von Phosphor mit Schwefelkalium zur Basis erhalten werden kann, so wiederholte ich doch den Versuch nicht, weil das Schwefelkalium, auf diese Weise erhalten, immer mehr oder weniger mit Bisulfuret verunreinigt ist, und sich also die Schwefelungsstufe des Phosphors in der Lösung nicht mit Sicherheit ermitteln läßt.

Ich versuchte nun die Methode, welche Serullas zur Bereitung von Schwefelphosphor ( $\text{P}^{\text{III}}$ ) angegeben hat, und liefs wasserfreies Chlorwasserstoffgas (*fosforsvafsa*) über Phosphorsuperchlorid streichen. Dabei entwickelte sich Salzsäuregas, und das Superchlorid, welches in einem krystallisirten Ueberzug die Innenseite des Gefäßes bekleidete, schmolz allmähig zu einer farblosen Flüssigkeit, und verflüchtigte sich dann größtentheils mit dem Salzsäuregase, welches angezündet werden konnte, und mit weißgelber Flamme und dickem Rauch verbrannte. Es wurde kein Schwefelphosphor ( $\text{P}^{\text{S}}$ ) abgeschieden. Was diese Flüssigkeit eigentlich sey, habe ich nicht näher untersucht, da es außer dem Zweck der Untersuchungen zu liegen schien, die mich jetzt beschäftigten. Sie ist übrigens vor mir von Serullas dargestellt <sup>1)</sup>, der sie auch ana-

1) *Annal. de chim. et de phys.* T. XLII p. 25.

analysirt und aus  $P+2S+6Cl$  zusammengesetzt gefunden hat, entsprechend  $PCl+2S$ . Aufgelöst in Alkohol und gemenzt mit einer ammoniakalischen Lösung eines Kupfersalzes, giebt sie  $2NH^+ + \overset{..}{\underset{..}{P}}$  und  $Cu^+ \overset{..}{\underset{..}{P}}$ , welches mit brauner Farbe niederfällt.

Ich mengte nun rothen Schwefelphosphor, wie er durch Erhitzung von kohlen saurem Natron mit einem Ueberschufs von Unterschwefelphosphor erhalten wird, mit Schwefel in dem Verhältniss, wie wenn der rothe Schwefelphosphor  $PS$  wäre, legte ihn in eine kleine Retorte mit lose zugepfropftem Hals und erhitzte diese im Sandbad über der Weingeistlampe. Hier stellte sich anfangs dasselbe Phänomen der heftigen Einwirkung ein, wobei ein Theil der Masse auf einmal in den Hals aufstieg, doch ohne grosse Gewalt, so dass der Versuch ohne alle Gefahr war. Als die Sandkapelle am Boden glühte, liess ich die Masse erkalten. Im Halse der Retorte, nahe der Biegung, fand ich eine blafs citronengelbe Masse, und in dem aufsteigenden Theil des Halses Krystalle, die indess nicht höher gingen als der Sand reichte. Auf dem Boden der Retorte lag eine schwärzliche Masse, welche auf der Oberfläche krystallinisch war. Sie wurde in eine andere kleine Retorte gelegt und über einer freien Flamme sublimirt, wobei sie eine gelbliche Flüssigkeit gab, die bei langsamer Erkaltung bedeutend ausbleichte, und durch und durch krystallisirte. Grössere Tropfen, die für sich standen, füllten sich, ehe sie erstarrten, mit Krystallen. Auf dem Boden blieb eine geringe schwarze Masse zurück. Bei Untersuchung der Producte dieser Operation fand sich in dem Retortenhalse eine sublimirte gelbe Masse, die nicht krystallisirt war und einen verhältnissmässig kleinen Theil der angewandten Masse ausmachte. Sie war Schwefelphosphor ( $\overset{..}{\underset{..}{P}}$ ), entstanden dadurch, dass der angewandte rothe Phosphor ein wenig von der Verbindung  $P^2S+PS$  enthielt,

und folglich der Schwefel unzureichend war, Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) mit allem zusammen zu geben. Das krystallisirte Blafsgelbe, was die Hauptmasse ausmachte, war Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) und der schwarze Rückstand Phosphorkohle, der bei Ausziehung des Salzes mit Wasser in dem rothen Phosphor zurückgeblieben war.

Der Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) wird auch erhalten, wenn man unterphosphorschweflige Salze mit der Quantität Schwefel mengt, die zur genauen Verwandlung derselben in phosphorgeschwefelte erforderlich ist, und die man sodann in einer nicht sauerstoffhaltigen Gasart gelinde erhitzt; dabei sublimirt die eine Hälfte des Schwefelphosphors ( $\text{PS}^5$ ) und die andere bleibt in Verbindung mit der Schwefelbasis. Vom Mangansalz erhält man nahe genau die ganze Quantität. Ich habe ihn dabei, wenn die Hitze ganz gelinde war und der Versuch also lange dauerte, in ganz regelmässigen glänzenden Krystallen erhalten.

Der Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) hat eine blafsgelbe Farbe, fast genau wie der  $\text{PS}^3$ , aber verschieden von der des Schwefels. Im krystallinischen Zustand ist er undurchsichtig, in feinen Krystallen aber durchsichtig und fast farblos. Krystallinische Blätter sind nach einer gewissen Richtung gestreift. Er ist schwerer schmelzbar als der Schwefel und hat einen weit höheren Siedpunkt als dieser. Im geschmolzenen Zustand hat er dieselbe Farbe wie der Schwefel über  $+260^\circ \text{C}$ . Sein Gas ist gelb wie Schwefelgas. Gelinde erhitzt, entzündet er sich und brennt mit weißer Flamme, welche nicht stark leuchtet, aber einen dicken weißen Rauch giebt. An offener Luft wird er sauer und feucht, verliert bei der mindesten Berührung seinen Zusammenhang, und hat sich in eine Masse, durchtränkt von flüssiger Phosphorsäure, verwandelt.

Er löst sich in ätzenden Alkalien ganz leicht, selbst in ätzendem Ammoniak. Der krystallisirte löst sich nicht so stark als der geschmolzene und rasch erkaltete, wel-

cher sich in ätzendem Ammoniak löst wie ein zerfließliches Salz in Wasser. In Pulverform lösen beide sich fast augenblicklich. Von kohlen saurem Kali oder Natron wird er langsam, ohne Gasentwicklung, gelöst, während sich Schwefel in Flocken abscheidet. Bei etwa  $60^{\circ}$  bis  $70^{\circ}$  C. löst er sich vollkommen klar, unter Entwicklung von ganz geruchloser Kohlensäure. Beim Kochen entwickelt sich zugleich Schwefelwasserstoff, durch Oxydation des Phosphors auf Kosten des Wassers.

In diesen Lösungen bewirken Säuren einen Niederschlag von weißer Farbe wie Schwefel, der aber nicht schwer zu Boden fällt wie Schwefel gewöhnlich aus Hepar, sondern lange in der Flüssigkeit schwebt und sich sodann in weißen zusammenhängenden Schuppen sammelt, die nicht gelb werden wie der  $PS^3$ . Ausgewaschen enthält er kaum noch etwas Phosphor, wenigstens wenn der Versuch im Kleinen geschieht. Es sieht aus wie wenn der Schwefelphosphor ( $PS^5$ ) im Fällungs augenblick das Wasser zersetze, weil dabei die Entwicklung von Schwefelwasserstoff ganz stark ist, und Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Schwefel nebst einer geringen Spur von unzersetztem  $PS^5$  abgeschieden werden.

*Phosphorgeschwefelte Salze.* Die Leichtigkeit, mit welcher der Schwefelphosphor ( $PS^5$ ) auf nassem Wege zersetzt wird, erklärt die Schwierigkeiten, welche sich in vorstehenden Versuchen gezeigt, ihn in wässrigen Lösungen hervorzubringen. Wenn man Schwefelphosphor ( $PS^5$ ) direct in ätzendem Alkali löst, so wird er zersetzt, und man erhält eine tiefgelbe Lösung, die nicht Schwefelphosphor ( $PS^5$ ), sondern Phosphorsäure enthält. Die Verhältnisse zwischen Phosphor und Schwefel sind solche, daß man eine farblose Lösung von z. B.  $K\ddot{P} + 5K$  erhalten müßte; dies ist aber nicht der Fall, vielmehr erhält man in der Lösung ein Multisulfür von Kalium. Wahrscheinlich bildet sich in diesem Falle bei gewöhn-

licher Temperatur der Luft nicht die höchste Säure des Phosphors, und folglich wirkt dabei ein Theil des Schwefels als freier Schwefel; man sieht dies am besten daraus, daß sowohl der  $\text{PS}^3$  als der  $\text{PS}^5$  in kaltem kohlen-saurem Alkali unter Absetzung von Schwefel gelöst wird, was nicht möglich wäre, wenn sich der Phosphor proportional der Schwefelung oxydirte. Es entsteht also vermuthlich unterphosphorige Säure (*unterfosforsvaflighet*). Ich habe dieses nicht untersucht. Wenn sich Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) in der Wärme in kohlen-saurem Alkali, unter Entwicklung von Kohlensäure, löst, so erhält man eine so bläsgelbe Lösung, daß es scheint, sie enthalte entweder  $\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\text{P}}}}$  oder  $\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\text{P}}}} + 5\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\text{P}}}}$  oder auch ein Gemenge von phosphorsaurem Kali mit  $\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\text{P}}}}$  und  $\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\overset{\text{K}}{\text{H}}}}$ ; aber auch diese giebt mit Säuren den leichten weißen Niederschlag und sie enthält also gleichfalls ein Multi-sulfuret, sofern nicht der Phosphor im  $\text{PS}^5$  erst im Fällungsaugenblick sich auf Kosten des Wassers oxydirt, und Schwefelwasserstoff nebst einem Schwefelniederschlag giebt. Der Vorgang bei dieser Gelegenheit verdient näher untersucht zu werden.

H. Rose hat auf trockenem Wege ein Gemenge von phosphorschweifligem und phosphorgeschwefeltem Schwefelkalium dargestellt, als er über  $\text{K}^2\text{S}^7$ , erhalten durch Glühen von schwefelsaurem Kali in einem Strom von Schwefelwasserstoff, trocknes Phosphorwasserstoffgas in höherer Temperatur hinwieglete, wobei Schwefelwasserstoff entwickelt wurde, bis eine weiße Masse zurückblieb <sup>1)</sup>. Dazu bedurfte es eines 5- bis 6ständigen Glühens. Dieses farblose Salz löste sich in Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher in der Wärme gasförmig fortging, und die Lösung zeigte mit Barytsalz einen Gehalt von phosphorsaurem Alkali. Dies zeigt also, daß wenn auch phosphorgeschwefeltes Schwe-

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XXIV S. 313.



felkalium bestehen kann, so lange kein Wasser zugegen ist, es doch nicht in aufgelöster Form existirt, weil der Phosphor sich auf Kosten des Wassers oxydirt.

*Phosphorgeschwefeltes Schwefelkupfer.* Wenn  $\text{CuP}$  mit 4 Atomgewichten Schwefel gemengt und gelinde erhitzt wird, so verwandelt es sich in  $\text{Cu}^2\text{P}$ ; allein es ist schwer die Hitze so zu regeln, daß nur die neutrale Verbindung zurückbleibt. Mehr als die Hälfte des  $\text{PS}^5$  wird ausgetrieben und es bleibt ein basisches Salz zurück. Diese Verbindung ist blafsgelb, und behält diese Farbe auch, wenn so viel  $\text{PS}^5$  fortgeht, daß sie aus  $\text{Cu}^2\text{P} + 6\text{Cu}$  besteht. Eine solche gelbe Verbindung wurde zerlegt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet
Kupfer	52,049	8	51,281
Schwefel	40,683	13	42,364
Phosphor	7,268	2	6,355.

*Phosphorgeschwefeltes Schwefelsilber* wird auf gleiche Weise aus  $\text{AgP}$  erhalten. Die Hälfte des  $\text{PS}^5$  verfliegt und das Salz schmilzt. Nach dem Erkalten ist die Masse pommeranzengelb, mit einem starken Stich in's Brandgelbe, nicht krystallinisch im Bruch, und ein schön tief gelbes Pulver gebend. Giebt bei trockner Destillation Schwefel und  $\text{Ag}^2\text{P}$ .

*Phosphorgeschwefeltes Schwefelquecksilber* erhält man, wenn  $\text{HgP}$  in einem Destillationsgefäß bis zum Sublimiren erhitzt wird, stärker als es zur Hervorbringung des phosphorschweifligen Salzes bedarf. Dabei wird Quecksilber reducirt und verflüchtigt, bis ganz vorn in den Retortenhals, der zu diesem Zweck dem Sandbade so nahe liegen muß als es angeht; sodann sublimirt sich das phosphorgeschwefelte Salz ganz und gar in einer

gelbweissen, durch und durch krystallisirten Masse, von welcher die in den Retortenhals hineinragenden Krystalle feine, durchsichtige, stark glänzende Nadeln von äusserst blafsgelber Farbe ausmachen. Das Salz giebt ein sehr blafsgelbes Pulver.

Wenn man bei Bereitung dieses Salzes die Temperatur so niedrig läßt und so lange fortsetzt, daß man das weisse oder schwach in's Gelbe fallende phosphorschweflige Salz erhält, nimmt dieses heraus, trennt es von dem sublimirten Quecksilber und erhitzt es alsdann zur Sublimation für sich, so bekommt man erst phosphorgeschwefeltes Schwefelquecksilber sublimirt und zuletzt bleibt eine in der Hitze dunkle Masse zurück, die bei stärkerer Hitze vollkommen sublimirt. Das Sublimat bildet schöne rothe glänzende Krystalle, welche man für Zinnober halten könnte, welche aber heller roth sind, und ein nicht rothes, sondern brandgelbes Pulver liefern.

$2\overset{\text{H}}{\text{Hg}}^2\overset{\text{P}}{\text{P}}$  zerfällt nämlich hiebei in  $\overset{\text{H}}{\text{Hg}}^2\overset{\text{P}}{\text{P}}$  und  $\overset{\text{H}}{\text{Hg}}^2\overset{\text{P}}{\text{P}}$ , wovon das letztere weniger flüchtig ist und bei Sublimation sich nicht zersetzt.

Auch bei der hastigeren Zersetzung von  $\overset{\text{H}}{\text{Hg}}\overset{\text{P}}{\text{P}}$  durch Wärme erhält man eine geringe Quantität von dem basischen unterphosphorschwefligen Schwefelquecksilber sublimirt an der zuletzt angesetzten Oberfläche des phosphorgeschwefelten, aber die Menge desselben ist dann ganz unbedeutend.

Mit Schwefeleisen habe ich den Schwefelphosphor ( $\text{PS}^5$ ) nicht verbinden können.

Alle diese Verbindungen zersetzen sich mehr oder weniger langsam an feuchter Luft durch Oxydation des Phosphors, und wenn man dann das Gefäß öffnet, worin sie aufbewahrt werden, erkennt man gewöhnlich einen schwachen Geruch von Schwefelwasserstoff, gebildet auf Kosten der eingedrungenen Feuchtigkeit der Luft. Die Gegenwart des Wassers trägt, neben der Luft, also im-

mer zu ihrer Zersetzung bei, vor welcher sie nur in hermetisch verschlossenen Gefäßen geschützt werden können, wenn es sich um längere Aufbewahrung derselben handelt. Erhitzt an offner Luft, brennen sie mit deutlicher Phosphorflamme und mit Rauch von Phosphorsäure. Destillirt bei Glühhitze, hinterlassen sie denselben Rückstand wie die phosphorschwefligen Salze. Eigenthümlich ist es hiebei, daß Schwefelmangan, Schwefelzink und Schwefeleisen, ungeachtet sie elektropositiver als die Schwefelverbindungen von Kupfer, Silber und Quecksilber sind, eine so geringe Verwandtschaft zum Schwefelphosphor ( $PS^5$ ) haben, daß sie ihn in einer Temperatur ausgeben, in welcher die letzteren mit ihm verbunden bleiben. Dasselbe scheint aber mit allen den Säuren entsprechenden Schwefelverbindungen (*Svaflor*) der Fall zu seyn.

Die hier angeführten Versuche beweisen also, daß der Phosphor Verbindungen mit dem Schwefel giebt, die seinen Verbindungen mit Sauerstoff entsprechen, daß die mit 3 und mit 5 At. Schwefel nicht anders als in höherer Temperatur gebildet werden können, wobei durch die Vereinigung eine Wärme-Entwicklung stattfindet, kurz, ein Verbrennungsphänomen, welches mit dem Phosphor in seinem gewöhnlichen allotropischen Zustand äußerst heftig ist und eine gewaltsame Explosion veranlaßt, welche aber mit dem in der rothen Modification so schwach ist, daß er ohne Gefahr in locker verschlossenem Gefäß verbunden werden kann, und endlich, daß die Schwefelungsstufen des Phosphors Schwefelbasen ganz in denselben Verhältnissen binden wie die Oxydationsstufen desselben Sauerstoffbasen.

Wenn den hier mitgetheilten Analysen derjenige Grad von Uebereinstimmung mit den Formeln abgeht, welchen man wünschen könnte, so rührt dies von der außerordentlichen Schwierigkeit her, die Präparate auf den bestimmten Verbindungspunkten hervorzubringen.

V. *Ueber die Bereitung der Chromsäure;*  
*von Prof. A. Schrötter.*

**B**ekanntlich hat Fritzsche gezeigt, daß Chromsäure erhalten werden kann, wenn man zu einer warmen concentrirten Auflösung von saurem chromsauren Kali nach und nach eine hinreichende Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt. Die so bereitete, auf Ziegelsteinen getrocknete Säure ist aber, wie Fritzsche selbst angiebt, mit 8,62 Proc. mechanisch anhängender Schwefelsäure (?) und etwas saurem schwefelsauren Kali verunreinigt. Warrington hat dieses Verfahren in etwas abgeändert, indem derselbe zu 100 Volumen einer kaltgesättigten Auflösung von saurem chromsauren Kali 120 bis 150 Vol. concentrirter reiner Schwefelsäure hinzufügte, wo sich dann beim Erkalten ebenfalls die Chromsäure, wie bei Fritzsche's Methode, abscheidet. Ich habe mich überzeugt, daß auch die so erhaltene Chromsäure noch ziemlich unrein ist; denn eine Analyse derselben gab:

Chromsäure	92,128
Schwefelsäure	0,708
Kali	6,770
	<hr/> 99,606.

Da das Kali theils an die Schwefelsäure, theils an die Chromsäure gebunden ist, so enthält die so bereitete Chromsäure eigentlich nur ungefähr 80 Proc. freie Säure.

Fritzsche hat ferner noch durch Zerlegung des chromsauren Bleioxyds mittelst Schwefelsäure Chromsäure erhalten, und überhaupt nachgewiesen, daß die carmoisinrothen Krystalle, wenn auch mit Schwefelsäure verunreinigt, doch keineswegs eine chemische Verbindung

beider Säuren sind. Wenn dieß noch eines Beweises bedürfte, so wäre er durch die obige Analyse der nach Warrington's Methode bereiteten Chromsäure auf das Unwiderleglichste geführt.

Da ich mich überzeugt habe, daß man durch die Zerlegung des chromsauren Bleioxyds mittelst Schwefelsäure auf eine ganz einfache und sehr vortheilhafte Weise eine sehr reine Chromsäure erhalten kann, so erlaube ich mir die näheren Umstände, unter welchen dieß der Fall ist, hier anzugeben, was ich um so eher thun zu dürfen glaube, als diese bisher ganz unbeachtet geblieben sind, und die Chromsäure der Leichtigkeit wegen, womit sie einen Theil ihres Sauerstoffs an andere Körper abgibt, immer mehr sowohl die Aufmerksamkeit der Chemiker als der Physiker auf sich zieht.

Uebergießt man chromsaures Bleioxyd mit concentrirter Schwefelsäure, und zwar mit so viel, daß auf einen Theil des trocknen Salzes 2 Th. Säure kommen, und läßt den so gebildeten dünnen Brei einige Zeit, etwa 12 Stunden, stehen, so ist die Zerlegung des chromsauren Bleioxyds vollständig erfolgt; bei gelinder Erwärmung der Masse ist dieß noch früher der Fall. Uebergießt man dann den Brei mit Wasser, so scheidet sich das gebildete schwefelsaure Bleioxyd als vollkommen weißes Pulver ab, und kann leicht von der rothen Flüssigkeit, welche nun ein Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure ist, getrennt werden. Bei einiger Verdünnung kann diese Flüssigkeit, ohne daß man eine Zersetzung derselben zu befürchten hat, filtrirt werden, was aber der Leichtigkeit wegen, mit welcher sich das schwefelsaure Bleioxyd absetzt, zu thun nicht nothwendig ist. Die klare rothe Flüssigkeit wird nun abgedampft, was am besten, um allen Staub abzuhalten, in einer Retorte geschieht. Man erhält die Flüssigkeit im Kochen, bis sie zu stossen anfängt, und läßt sie dann erkalten, wobei sich ein großer Theil der Chromsäure in den schön-

sten karmoisinrothen Krystallen abscheidet. Beim weiteren Abdampfen derselben und abermaligen Erkalten erhält man noch, aber bedeutend weniger, Chromsäure als das erste Mal. Hat aber die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, nämlich ungefähr eine Dichte von 1,55, so scheidet sich fast alle Chromsäure aus. Es fand sich, daß 100 Th. dieser grünlich aussehenden Flüssigkeit nur 4,5 Th. Chromoxyd gaben, welches größtentheils als Säure darin vorhanden war, von der sich bei längerem ruhigen Stehen in einem geschlossenen Gefäße noch der größte Theil an den Wänden desselben in schönen rothen Krystallen absetzte. Spätere Versuche haben ferner gezeigt, daß bei Anwendung einer reinen, von Chlorverbindungen freien Schwefelsäure nur eine höchst unbedeutende Menge Chromsäure zu Oxyd reducirt wird.

Die auf diese Weise bereitete Säure enthält, nachdem sie auf Thonplatten getrocknet wurde, außer 1,2 Proc. Schwefelsäure, keine andere Verunreinigung, ist also reiner als die auf irgend eine andere Art dargestellte. Es ist mir bisher nicht gelungen, ihr diesen geringen Gehalt von Schwefelsäure zu entziehen, obwohl ich sowohl mit chromsaurem Bleioxyd als mit chromsaurem Baryt mannichfaltige Versuche hierüber angestellt habe. Wenn man das chromsaure Bleioxyd, bevor es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt wird, mit so viel Wasser übergießt, daß dasselbe einen dünnen Brei bildet, so findet nur eine theilweise Zerlegung desselben statt, man mag auch noch so viel Schwefelsäure hinzusetzen. Bei 1 At. dieser Säure auf 1 At. Bleisalz ist die Reaction unbedeutend, selbst wenn man bis zum Kochen erwärmt, nimmt man aber 7 At. Säure auf 1 At. Salz, das ist ungefähr 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Th. derselben, so scheidet sich fast augenblicklich ein schweres blafsgelbes Pulver ab, welches wahrscheinlich nur ein Gemenge von schwefelsaurem und chromsaurem Bleioxyd ist. Es kann indeß, selbst durch concentrirte Schwefelsäure, wenn diese auch damit ge-

kocht wird, nicht weiter zerlegt werden, und auch die Zusammensetzung scheint stets dieselbe zu seyn; denn es gab, obwohl von zwei verschiedenen Operationen herrührend:

1.	2.	
92,44	92,60	schwefelsaures Bleioxyd
7,56	7,40	chromsaures Bleioxyd.

Da jedoch dieser Zusammensetzung eine sehr ungewöhnliche Formel entspricht, so ist es wohl nur als ein Gemenge zu betrachten.

Man sieht hieraus, dafs es nicht vortheilhaft wäre, die Zerlegung des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure zu bewerkstelligen, da man mehr Zeit hiezu bedarf und noch überdies beiläufig 8 Proc. Bleisalz verliert. Bemerkenswerth bleibt es jedoch immer, dafs sowohl bei Anwendung concentrirter als verdünnter Schwefelsäure die Zerlegung erst recht rasch vorwärts schreitet, wenn hiezu eine weit gröfsere Menge dieser Säure angewendet wird, als zur Bildung des schwefelsauren Bleioxyds nothwendig ist. Wenn man das oben angeführte Verhalten näher beachtet, welches eine Flüssigkeit beim Abdampfen befolgt, die aus Schwefelsäure, Chromsäure und Wasser besteht, so mufs man daraus schliessen, dafs die Schwefelsäure bei einem gewissen Wassergehalte keine oder nur wenig Chromsäure zu lösen vermag. Diese schon an sich befremdende Erscheinung mufs noch mehr auffallen, da sich eine bedeutende Menge Chromsäure in concentrirter Schwefelsäure lösen kann, indem sie damit, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schöne dunkelrothe Flüssigkeit bildet. Es folgt also hieraus, dafs die Chromsäure nur in einer Schwefelsäure von gewisser Concentration unlöslich oder wenigstens nur sehr wenig löslich ist, dafs diefs aber sowohl bei einem gröfseren, als auch bei einem geringeren Wassergehalte in reichlichem Maafse der Fall ist. Diefs vorausgesetzt, mufs auch concentrirte Schwefelsäure, in

der eine hinreichende Menge Chromsäure aufgelöst wurde, beim Zusetzen einer größeren Menge Wasser, den größten Theil dieser Säure fahren lassen, beim Hinzufügen von einer noch größeren Menge Wasser aber muß sich alles wieder auflösen. Diefes geschieht auch wirklich, denn setzt man zu einer solchen Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure nach und nach etwas Wasser hinzu, so schlägt sich plötzlich eine solche Menge Chromsäure nieder, daß die Flüssigkeit davon anfangs ganz breiartig ist, bei Zusatz von mehr Wasser aber wird wieder alles gelöst. Dieses Verhalten der beiden Säuren in ihrer wäßrigen Lösung macht eigentlich die obige Bereitung der Chromsäure möglich, denn würde sich diese in desto größerer Menge in Schwefelsäure lösen, je concentrirter diese ist, so würde sie sich beim Abdampfen nicht abscheiden lassen, da die Hitze, bei welcher die Schwefelsäure weggetrieben werden könnte, auch schon die Chromsäure zerlegte.

Obwohl es keinem Zweifel unterliegt, daß die karmoisinrothen Krystalle der Chromsäure keine chemisch gebundene Schwefelsäure enthielten, so ist es doch sehr wahrscheinlich, daß es eine solche Verbindung giebt; diese ist aber dann nicht roth, sondern gelbbraun. Bringt man nämlich etwas Chromsäure in ganz bleifreie Schwefelsäure, so löst sich dieselbe darin mit rother Farbe schon bei gewöhnlicher Temperatur; bringt man aber nach und nach mehr Chromsäure in diese Lösung, so nimmt dieselbe eine gelbbraune Farbe an, und nach mehreren Stunden hat sich ein eben so gefärbtes Sediment gebildet, während die darüber schwebende Flüssigkeit eine nur ganz unbedeutende Menge Chromsäure enthält. Dieser gelbbraune Niederschlag ist in concentrirter Schwefelsäure nicht weiter löslich; wird derselbe aber damit ungefähr bis  $250^{\circ}$  erwärmt, so löst er sich auf und scheidet sich beim Erkalten zum Theil wieder aus. Ein Tropfen Wasser auf denselben gebracht, scheidet augen-



blicklich rothe Chromsäure aus. Derselbe braune Körper bildet sich auch, wenn man wasserfreie Schwefelsäure mit Chromsäure zusammenbringt. Es ist mir zwar bisher nicht möglich gewesen diesen Körper vollkommen zu isoliren; einige Analysen aber, welche unter abgeänderten Umständen angestellt wurden, haben gezeigt, daß derselbe höchst wahrscheinlich durch die Formel



dargestellt werden könne, woraus folgt, daß sich die Chromsäure gegen die Schwefelsäure wie eine Basis verhält.

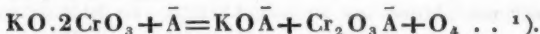
---

## VI. Ueber eine neue oxygenirte Säure des Chroms: von Hrn. Barreswil.

---

**W**enn man oxygenirtes Wasser, beladen mit 10- bis 15fachem Volum Sauerstoff, in eine Lösung von Chromsäure gießt, so verändert sich die gelbe Farbe dieser Säure sogleich in eine der tiefsten indigblauen, von äußerster Vergänglichkeit, denn oft verschwindet sie augenblicklich, während zugleich eine reichliche Entwicklung von Sauerstoff stattfindet. Durch Auffangung des Gases, welches sich bei Einwirkung einer gewogenen Menge von saurem chromsauren Kali auf ein sehr saures oxydirtes Wasser entwickelte, ist es gelungen, die wahrscheinliche Formel der neuen Verbindung aufzufinden. Die Operation geschah mittelst des von Gay-Lussac und Thénard angegebenen Apparats zur Analyse organischer Substanzen. Das oxydirte Wasser wurde in die Röhre gegossen, und das Bichromat, mittelst des bekannten sinnreichen Hahns, in Stücken hineingebracht. 1 Aequivalent des Bichromats entwickelt, bei Einwirkung auf einen Ueberschuß von sehr saurem oxydirten Wasser 4

Aequivalente Sauerstoff, und giebt 2 Aeq. Chromsalz und 4 Aeq. Sauerstoff:



Von 4 Aeq. Sauerstoff werden 3 durch die Chromsäure und 1 durch das oxydirte Wasser geliefert. Betrachtet man die entwickelte Menge Sauerstoff als Ausdruck einer einfachen Zerfällung, so wird man zu der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}_7$  geführt.

Der Verf. hat sich übrigens versichert, daß das oxygenirte Wasser nicht zersetzt wird, weder vor noch nach der Reaction, und daß sich auch nichts durch die Zersetzung der neuen Verbindung bildet.

Alle Versuche zur Isolirung der Ueberchromsäure im Zustande der Reinheit waren vergebens. Sie liefs sich nicht anders als in Wasser gelöst darstellen. Eine der merkwürdigsten Eigenschaften der Ueberchromsäure ist: daß sie sich in Aether löst und diesem eine der intensivsten blauen Farbe mittheilt.

Nichts ist einfacher als die Bereitung der blauen ätherischen Lösung, die weit stabiler als die wäßrige ist. Man löst Bariumhyperoxyd in Chlorwasserstoffsäure, unter Befolgung der von Thénard angegebenen Vorsichtsmafsregeln. Man übergießt das so erhaltene unreine oxydirte Wasser mit einer Schicht Aether, gießt nun ein wenig einer Lösung von saurem chromsauren Kali nach und nach hinzu, und vermengt beide Flüssigkeiten. Der Aether nimmt die blaue Verbindung vollständig auf und das Wasser entfärbt sich. Der Aether löst weder das oxygenirte Wasser, noch das Chromsalz, noch die Chlorwasserstoffsäure; er nimmt nur die Ueberchromsäure und Wasser auf.

Beim Abdampfen der ätherischen Lösung wird der Aether vollständig verflüchtigt; allein plötzlich verschwindet die blaue Farbe, Sauerstoff entweicht und Chromsäure

1)  $\bar{\text{A}}$  bezeichnet Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w.

bleibt zurück. Die Zersetzung geht also, wie man sieht, in reinem Wasser nicht so weit als in sauren Flüssigkeiten.

In Gegenwart starker Basen geschieht die Zersetzung der Ueberchromsäure noch rascher, so daß Alles glauben läßt, die blaue Verbindung sey keine Säure, sondern eine Verbindung von oxygenirtem Wasser und Chromsäure. Die Reaction geschieht unter Entwicklung von Sauerstoff und Bildung eines Chromats der angewandten Base. Ammoniak und Pflanzenalkalien können sich, in Alkohol und Aether, mit der Ueberchromsäure verbinden; sie bilden instabile Verbindungen, aus denen stärkere Säuren die blaue Säure austreiben. Das Chininsalz ist das stabilste; es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether, und kann, ohne Verlust seiner Eigenschaften, isolirt und getrocknet werden.

Auch die Vanadinsäure giebt auf ähnliche Weise eine überoxydirte Verbindung, die aber eine intensive rothe Farbe besitzt. (Aus einem Briefe an Hrn. Pelouze. *Compt. rend. T. XVI p. 1085.*)

---

## VII. Ein Mittel, Ceroxyd vom Didymoxyd zu trennen; von L. L. Bonaparte.

---

Seit einiger Zeit beschäftige ich mich mit dem Studium mehrer valeriansaurer Metallsalze, namentlich des Ceriums, als ich durch Zeitschriften Hrn. Mosander's Entdeckung des Didyms kennen lernte <sup>1)</sup>. Ich war so glücklich in einer concentrirten Lösung der Valeriansäure ein Mittel zur Trennung des Ceroxyds im Zustande der Reinheit vom Didymoxyd aufzufinden. Die Valeriansäure besitzt nämlich eine sonderbare und unerwartete Ver-

1) *Annalen*, Bd. LVI S. 503.

wandtschaft zum Ceroxyd, denn sie fällt dasselbe reichlich aus einer concentrirten Lösung in Salpetersäure, die zugleich Didymoxyd enthält. Der gelblichweisse Niederschlag besteht nur aus valeriansaurem Ceroxyd, und man braucht denselben nur zu waschen und bei Ausschluss der Luft stark zu glühen, um das Ceroxyd im Zustande der Reinheit zu erhalten. Diefs Oxyd ist sehr blafs-gelb, wie das des Hrn. Mosander, der indess bekennt noch kein Mittel gefunden zu haben, die Oxyde des Ceriums, Lanthans und Didyms vollständig von einander zu trennen.

Das Didymoxyd bleibt gelöst in der sauren Flüssigkeit, aus welcher das valeriansaure Ceroxyd gefällt worden. Ein Theil des Ceroxyds bleibt indess dem Didymoxyd beigemischt, denn die Valerianate dieser beiden Metalle sind etwas löslich in Wasser und mehr noch in sauren Flüssigkeiten, besonders das des Didyms, welches in schwachen Säuren weit löslicher ist, als das des Ceroxyds. Indess kann man mittelst der Valeriansäure das Didymoxyd rein erhalten, obgleich schwieriger als das des Ceriums.

Ich schliesse mit der Bemerkung, dafs man, um aus einer salpetersauren Lösung von Cer- und Didymoxyd das valeriansaure Ceroxyd rein zu erhalten, man diefs Salz durch eine wäfsrige und concentrirte Lösung von Valeriansäure fällen mufs; mit einem löslichen Valerianat würde man auch das Didym niederschlagen, da dieses als Valerianat in neutralen Lösungen sehr wenig löslich ist. Es ist also die grofse Löslichkeit des valeriansauren Didymoxyds in sauren Flüssigkeiten und die geringere Löslichkeit des analogen Ceroxydsalzes, worauf die leichte Darstellung des Ceroxyds im Zustande der Reinheit beruht. (*Compt. rend. T. XVI p. 1008.*)

VIII. Ueber die Buttersäure;  
von HH. Pelouze und Gélis.

(Compt. rend. T. XVI p. 1262.)

Die Buttersäure wurde i. J. 1814 von Hrn. Chevreul unter den Producten der Verseifung der Butter entdeckt. Seit jener Zeit ist sie kein Gegenstand einer ausgedehnteren Arbeit gewesen, ohne Zweifel wegen der Langwierigkeit und Schwierigkeit ihrer Darstellung, die in der That so groß sind, daß noch jetzt die Buttersäure zu den Substanzen gehört, die man am seltensten in den chemischen Laboratorien findet.

Indefs hat Hr. Simon einige Eigenschaften des Buttersäureäthers kennen gelehrt, die Hr. Chevreul, der diesen nicht rein besaß, nur unvollkommen kannte.

Hr. Bromeis hat im Gießener Laboratorium eine Analyse des buttersauren Baryts wiederholt, an einigen schönen Krystallen, die Hr. Chevreul selbst dargestellt und Hrn. Liebig gegeben hatte <sup>1)</sup>).

Andererseits hat Hr. Nöllner unter dem Namen *Pseudo-Essigsäure* eine eigenthümliche, aus der freiwilligen Gährung des weinsauren Kalks entstandene Säure beschrieben; und Hr. Berzelius hat an einer ihm von Hrn. N. übersandten Probe des pseudo-essigsauren Bleis erkannt, daß die von diesem Chemiker entdeckte Säure ein Gemenge von Essigsäure und Buttersäure sey <sup>2)</sup>).

Bei Wiederholung der Versuche von Hrn. Frémy über die merkwürdige Modification des Zuckers in Gegenwart thierischer Membranen, und der HH. Boutron und Frémy über die Milchgährung haben wir mehr sonderbare Thatsachen beobachtet. Obwohl nämlich die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure unter Einwir-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXXII S. 46.

2) Jahresbericht, No. 22 S. 229.

kung des Käsestoffs zuweilen einfach und vollständig ist, so sind doch auch häufig, und ohne dafs man unter andern als den von jenen Chemikern angegebenen Umständen zu arbeiten braucht, die Reactionen sehr verwickelt.

Alle Substanzen, die Milchsäure liefern können, haben gleiche Zusammensetzung mit dieser, oder, wenn sie von ihr abweichen, so ist es nur in einem etwas gröfseren oder geringeren Gehalt an Wasser. Die Milchgährung besteht also aus einer einfachen Molecular-Aenderung mit oder ohne Fixation von Wasser, immer aber ohne Gasentwicklung; und dennoch haben wir sie in vielen Fällen aufbrausend gesehen wie die Weingährung, und merkwürdigerweise haben wir immer freien Wasserstoff unter den gasigen Producten gefunden.

Diese Thatsache hat uns an eine bisher unerklärt gebliebene Beobachtung des Hrn. Desfosses erinnert. Derselbe hat nämlich bei analogen Gärungen eine schwache Entwicklung von Wasserstoff nachgewiesen; allein da wir bei unsern Versuchen diefs Gas zuweilen in sehr grofser Menge erhielten, so mufsten wir der Ursache davon nachgehen, und wir waren so glücklich zu finden, dafs sie in einer neuen Gährung liegt, während welcher statt des Zuckers, der verschwindet, eins der Producte der thierischen Organisation, eine der Säuren der Butter, kurz, Buttersäure selbst entsteht.

Diese Beobachtung wird nothwendig einen wichtigen Platz in dem jetzigen Streit über die Fettbildung bei den Thieren einnehmen. Ohne irgend über die Mittel, welche die Natur zu den so zahlreichen Umwandlungen der Nahrungsstoffe anwendet, absprechen zu wollen, können wir doch die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure ohne Vermittlung irgend einer beträchtlichen Temperatur-Erhöhung geschieht, ohne irgend eines der energischen Reagenzien, die das Gleichgewicht und die Lebensthätigkeit der thierischen Oeconomie zu zerstören vermögen, dafs sie viel-

mehr unter sehr einfachen Bedingungen und mit Stoffen, welche die lebende Natur selbst darbietet, vor'sich geht.

Wenn diese Ansicht für sich einige Wahrscheinlichkeit hat, so begreift man, daß es sich mit den gewöhnlichen fetten Säuren in Bezug auf die Buttersäure und die Zuckerarten eben so verhalten kann, gleich wie auf das Amylum, das in so manchen Beziehungen diesen letzteren Körpern nahe kommt.

Nach vielen Versuchen über die beste Art, aus Zucker die größtmögliche Menge von Buttersäure zu ziehen, sind wir bei folgender Methode stehen geblieben.

Man mengt eine Zuckerlösung (*marquant 10° au pèse-sirop*) mit einer kleinen Menge Käsestoff und so viel Kreide, daß alle später entstehende Buttersäure gesättigt wird. Diefs Gemenge setzt man einer constanten Temperatur von 25° bis 30° C. aus; bald erleidet es bedeutende Aenderungen. Die Gährung, die anfangs eine Schleimgährung, und bald darauf eine Milchgährung ist, wird nach und nach eine Butter(säure)gährung; diese Zersetzungen erfolgen bald nach einander, bald gleichzeitig, ohne daß es möglich wäre, ihren Gang zu regeln. Die Entwicklung der Gase wird reichlicher, und, wenn man sie untersucht, findet man, daß ein Zeitpunkt eintritt, wo sich freier Wasserstoff bis zum Drittel des Volums der Kohlensäure entwickelt. Zu dieser Zeit ist die Buttergährung in ihrer ganzen Kraft; wenn endlich nach Ablauf mehrer Wochen alle Wasserstoff-Entwicklung aufgehört hat, ist die Operation beendet, und die Flüssigkeit enthält nichts, so zu sagen, als buttersauren Kalk.

Da wir bemerkt zu haben glaubten, daß die Umwandlung des Zuckers in Buttersäure desto leichter geschah als wir mit beträchtlicheren Massen operirten, haben wir solche Quantitäten Zucker der Gährung unterworfen, daß wir uns 20 bis 25 Kilogr. buttersauren Kalk verschaffen konnten.

Die Darstellung der Buttersäure aus dem buttersauren Kalk ist leicht. Sie geschieht wie folgt.

Man zerrührt 1 Kilogramm buttersauren Kalk in 3 bis 4 Kilogramm Wasser, dem 3- bis 400 Grm. käuflicher Chlorwasserstoffsäure zugesetzt werden. Man bringt diese Gemenge in ein Destillationsgefäß und unterwirft es dem Sieden, worin man es so lange unterhält, bis etwa 1 Kilogramm Flüssigkeit übergegangen ist. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Wasser, Buttersäure, nebst einer kleinen Menge von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure. Man setzt ihr Chlorcalcium hinzu, welches die Bildung zweier Flüssigkeiten von ungleicher Dichtigkeit veranlaßt. Die obere ist Buttersäure, die untere enthält die übrigen Substanzen. Man nimmt die leichtere ab und unterwirft sie in einer Tubulaturretorte, die mit einem Thermometer versehen ist, der Destillation. Die ersten Portionen des Destillats sind mehr oder weniger wässrig. Der anfangs nicht hohe Siedpunkt steigt rasch auf  $164^{\circ}$  C., und auf diesen Punkt bleibt derselbe fast ganz stationär. Dies ist eine Anzeige, daß die Säure von nun an concentrirt ist. Man sammelt sie für sich, und treibt die Destillation so weit, daß die Retorte nur noch eine geringe Menge Säure, gemengt mit etwas Farbstoff, Chlorcalcium und buttersauren Kalk, enthält.

Die Säure, die, um sie von einigen Spuren Chlorwasserstoffsäure zu befreien, eine Zeit lang im Sieden erhalten worden, wird abermals destillirt. Sie ist nun vollkommen rein.

Die ersten Portionen des Destillats sind nicht verloren; sie dienen zur Bereitung von buttersauren Salzen, oder, gemischt mit Chlorcalcium, zur Darstellung einer neuen Quantität concentrirter Buttersäure.

#### Zusammensetzung der Buttersäure.

Hr. Chevreul hat die Buttersäure nicht im freien Zustand, sondern gebunden an Metalloxyde, analysirt,



und daraus für die reelle Säure, wie sie in den wasserfreien Salzen, z. B. dem Bleisalz, existirt, die Formel  $C_8H_{11}O_3$  abgeleitet.

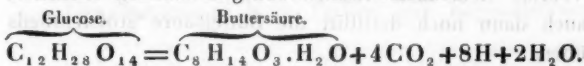
Statt dieser Formel hat Hr. Berzelius die Formel  $C_8H_{10}O_3$  vorgeschlagen, um die ungerade Zahl von Wasserstoffatomen verschwinden zu lassen.

Hr. Bromeis ist zu einem andern Resultat geführt worden. Er nimmt die Formel  $C_8H_{12}O_3$  an<sup>1)</sup>.

Wir glauben behaupten zu können, daß keine dieser drei Formeln richtig sey, und daß man sie ersetzen müsse durch die:  $C_8H_{14}O_3 \cdot H_2O$ , welche das Monohydrat der Buttersäure vorstellt. Die zur Ausmittlung dieser Zusammensetzung dienenden Analysen wurden mit großer Sorgfalt angestellt und auf viele Weise controllirt. Sie stehen im Einklang mit der Zusammensetzung des buttersauren Silberoxyds, des Buttersäure - Aethers und des buttersauren Methylen<sup>2)</sup>.

Wir beeilen uns hinzuzufügen, daß schon Chevreul bei den neutralen buttersauren Salzen das Verhältniß 1 : 3 zwischen dem Sauerstoff der Basen und dem der Buttersäure außer Zweifel gesetzt, und auch das Vorhandenseyn von 8 Atomen Kohlenstoff in jedem Atom Säure wahrscheinlich gemacht hat.

Die Zusammensetzung der Buttersäure, die beträchtliche Menge derselben, die bei mehren Versuchen auf ein Drittel des Gewichts des Zuckers stieg, die Entwicklung von freiem Wasserstoff und von Kohlensäure (außer der von der Kreide ausgegebenen) lassen voraussetzen, daß der Zucker unter längerer Einwirkung der Fermente sich auf folgende Weise zersetzt:



1) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XXXII S. 46.

2) Die freie Buttersäure ist isomer mit dem Essigäther und dem Aldehyd. Wir haben vergebens versucht sie mit der ersteren dieser Substanzen hervorzubringen.

Diese Formel drückt übrigens offenbar nur das Endresultat aus, denn, wie wir gesehen, gehen der Buttersäure)gährung mehre andere Gährungen voraus.

Die Eigenschaften der freien Buttersäure sind mit grosser Genauigkeit und grosser Sorgfalt von Chevreul beschrieben worden, so dass es leicht war, uns von der Einerleiheit der durch Verseifung der Butter gebildeten Säure mit, der aus der Gährung des Zuckers entstandenen zu überzeugen. Um indess bei uns hierüber keinen Zweifel übrig zu lassen, haben wir unsere Säure verglichen mit einer Portion Säure, die eigends zu dem Zweck aus Butter bereitet war. Zwischen den nach beiden Arten dargestellten Säuren haben wir nicht den mindesten Unterschied entdecken können.

Die Buttersäure ist eine vollkommen farblose, vollkommen durchsichtige Flüssigkeit von grosser Beweglichkeit und einem Geruch, der zugleich an den der Essigsäure und der Butter erinnert. Sie ist in jedem Verhältniss löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist. Sie siedet, unter dem gewöhnlichen Druck, bei  $164^{\circ}$  C., und destillirt ohne merkliche Veränderung. Ihr Dampf ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme.

Eine anhaltende Kälte von  $-20^{\circ}$  C. ändert nicht den Zustand der Buttersäure; ihr Geschmack ist stark sauer und brennend. Die Oberhaut wird von ihr angegriffen und zerstört wie von den stärksten Säuren. Ihre Dichte ist 0,963 bei  $15^{\circ}$  C.

Concentrirte Schwefelsäure verändert bei gewöhnlicher Temperatur die Buttersäure nicht; erst bei erhöhter Wärme sieht man Anzeigen von Zersetzung eintreten; auch dann noch destillirt die Buttersäure grösstentheils über.

Chlor verändert rasch die Buttersäure. Lässt man einige Tropfen der Säure in eine mit Chlor gefüllte Flasche fallen, so bemerkt man sogleich die Bildung einer grossen Menge Chlorwasserstoffsäure, und die Wände

der Flasche bekleiden sich mit einer Menge Krystalle, die von einer zähen schwachgelben Flüssigkeit benäßt sind. Diese Krystalle sind Kleesäure, die Flüssigkeit ist eine eigenthümliche Säure, die Chlor unter ihren Bestandtheilen enthält. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löslich in jedem Verhältniß in Alkohol. Kali, Natron und Ammoniak verbinden sich mit ihr zu in Wasser löslichen Salzen. Diese chlorhaltige Säure soll Gegenstand einer späteren Untersuchung seyn <sup>1)</sup>).

Jod löst sich in der Wärme in Buttersäure und scheidet sich in der Kälte wieder aus. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist sehr langsam und sehr schwierig. Indefs bemerkt man doch die Bildung einer kleinen Menge Jodwasserstoffsäure.

Hrn. Chevreul's Beobachtungen über die Verbindungen der Buttersäure mit Basen haben wir wenig hinzuzufügen. Wenn uns noch einige Zweifel über die Einerleiheit der aus der Butter gewonnenen Säure mit der aus dem Zucker entstehenden übrig blieben, so würden sie verschwinden durch die Gleichheit unserer Resultate mit denen des Hrn. Chevreul.

Der buttersaure Kalk ist in ziemlich beträchtlicher Menge löslich in kaltem Wasser. Diese Löslichkeit nimmt indessen ab, so wie die Temperatur der Lösung steigt, und wenn sie bis zum Siedpunkt gestiegen ist, scheidet sich fast die gesammte Menge des Salzes in durchscheinenden Prismen ab. Diese Eigenschaft ist von Herrn Chevreul angegeben, und wir haben sie an buttersaurem Kalk, der mit der durch Gährung erhaltenen Säure bereitet und sehr rein war, bestätigt gefunden.

Der buttersaure Kalk verliert sein Krystallwasser

- 1) Die Buttersäure absorbiert das Chlor mit ungemeiner Leichtigkeit. Die Absorption ist so rasch, daß, wenn die Sonne nicht durch Wolken verdeckt ist, beim raschesten Strom von Chlor lange Zeit nichts von diesem Gase zu dem Gefäße hinaustritt, in welches die Säure gegossen worden.

ziemlich leicht; er eignet sich wohl zur Bestimmung des Sättigungsvermögens der Buttersäure. Der trocknen Destillation unterworfen, giebt er unter andern Producten ein flüchtiges Oel vom Geruch der Labiaten. Auch dieses Oel ist von Hrn. Chevreul angegeben.

Der buttersaure Baryt krystallisirt in langen abgeplatteten Prismen von vollkommener Durchsichtigkeit, und 4 At. Krystallwasser enthaltend. Bei einer Wärme unter 100° schmilzt er zu einem durchsichtigen Glase. Er erzeugt auf der Oberfläche von Wasser dieselben Bewegungen wie der Kampher, und wenigstens in gleicher Stärke. Auch dieses hat schon Hr. Ch. bemerkt.

Das buttersaure Kali ist zerfließlich, aber viel weniger als das essigsäure. Es erzeugt in Silber- und Quecksilberoxydulsalzen weißse glänzende Flitterchen, die den Niederschlägen des essigsäuren in denselben Salzen ähnlich sind.

Das buttersaure Silberoxyd kann leicht gewaschen und getrocknet werden. Diefs Salz eignet sich am besten zur Analyse. Seine Zersetzung durch Wärme geschieht ohne Deflagration. Das beim Glühen zurückbleibende Silber ist in den an der Luft gelegenen Theilen vollkommen weiß und rein. Um aber ein genaues Resultat zu haben, muß man das Metall in Salpetersäure lösen und abermals mit Vorsicht glühen, weil eine kleine Menge Kohle, vom Silber umhüllt, immer der Verbrennung entgeht.

Das buttersaure Bleioxyd, welches man bei Einschüttung von Buttersäure in eine Lösung von essigsäurem Blei erhält, scheidet sich in Form einer farblosen Flüssigkeit von großer Dichtigkeit aus. Es hält sich lange so. Durch Abgießen kann man es leicht auswaschen. Getrocknet bei 130° C. besteht es aus 1 Aeq. Säure und 1 Aeq. Bleioxyd.

Das buttersaure Kupferoxyd ist sehr wenig löslich in Wasser. Man erhält es direct oder durch Doppelzer-

setzung, indem man ein Kupfersalz in eine Lösung von buttersauren Kali gießt. Es bildet sich ein bläulichgrüner Niederschlag, den man, nach Auflösung in siedendem Wasser, krystallisiren lassen kann. Diefs Salz hat zur Formel:  $=\text{CuO} \cdot \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Wärme raubt ihm eins dieser Wasseratome; der zweite geht erst fort, wenn sich das Salz selbst zersetzt.

Die buttersaure Bittererde ist sehr löslich in Wasser. Sie krystallisirt in schönen weissen Blättchen, vom glimmerigen Ansehen der Borsäure, und enthält 5 At. Wasser, welche sie in der Wärme verliert. Buttersaures Ammoniak ist zerfließlich wie das Kalisalz.

Sehr sonderbar sind die Erscheinungen, welche die Buttersäure mit Alkohol, Holzgeist und Glycerin darbietet.

Buttersäure-Aether. (*Ether butyrique.*)

Die Aetherbildung aus Alkohol durch Buttersäure geschieht nur langsam und schwierig. Fügt man aber dem Gemenge beider Substanzen eine gewisse Menge Schwefelsäure hinzu, so ist die Bildung des Buttersäure-Aethers so gut wie augenblicklich. Bringt man z. B. 100 Grm. Buttersäure mit 100 Grm. Alkohol und 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemenge, so zerfällt dasselbe sogleich in zwei Flüssigkeiten von ungleicher Dichte. Die leichtere von ihnen ist nichts anderes als Buttersäure-Aether, und das Gewicht desselben kommt fast dem der angewandten Buttersäure gleich.

Noch sonderbarer ist es, dafs die Gegenwart einer gewissen Menge Wasser, selbst einer sehr beträchtlichen, kein Hinderniß für diese Aetherbildung ist. So kann in dem angeführten Beispiel die Menge des Wassers noch über die der Schwefelsäure gehen, ohne dafs die wirklich außerordentliche Fähigkeit dieser Säure zur Aetherbildung aus Alkohol abnimmt. Es giebt keinen andern Fall

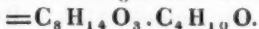
von einer so raschen und leichten Bildung eines zusammengesetzten Aethers.

Man begreift die Wichtigkeit der obigen Thatsachen für die Discussion über die Erscheinungen der Aetherbildung, die große Stütze, die sie den sinnreichen Ansichten des Hrn. Mitscherlich über eine der delicatesten Theorien der organischen Chemie verleihen.

Der Buttersäure-Aether, erhalten wie angegeben, braucht zu seiner Reinigung nur mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen zu werden.

Seine Haupteigenschaften sind folgende: Er ist flüchtig, farblos, sehr beweglich, sehr entzündlich, angenehm riechend, ähnlich wie Ananas, wenig löslich in Wasser, unbegrenzt löslich in Alkohol und Holzgeist. Er siedet bei  $110^{\circ}$ , die Dichte seines Dampfes ergab sich  $= 4,04$ . Vier Volume dieses Dampfes repräsentiren ein Molecül Aether.

Aklalische Laugen, selbst siedend, zersetzen ihn nur langsam, dabei die gewöhnlichen Producte der Zersetzung zusammengesetzter Aether gebend. Seine Formel ist



#### Buttersaures Methylen.

Buttersaures Methylen läßt sich eben so leicht und auf ähnliche Art reinigen wie der Buttersäure-Aether. Das Gemenge von Buttersäure mit Holzgeist und Schwefelsäure giebt sogleich zur Entstehung und Abscheidung einer beträchtlichen Menge buttersauren Methylens Anlaß.

Der Holzgeist-Butteräther hat zur Formel:



Er ist farblos, flüchtig, entzündlich, von eigenthümlichem Geruch, der einige Aehnlichkeit mit dem des Methyl-Alkohols besitzt. Er ist kaum löslich in Wasser, unbegrenzt löslich in Alkohol und Holzgeist, siedet gegen

102° C., hat in Dampfgestalt die Dichte = 3,52, und sein Molecül repräsentirt 4 Volume Dampf.

Die ganz außerordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Buttersäure, unter dem Einfluß von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, den Alkohol oder Holzgeist in Aether umwandelt, hat uns veranlaßt einige Combinationen derselben Ordnung mit den Substanzen zu versuchen, die man insgemein als der *Reihe der Alkohole* angehörig betrachtet. Dieß sind besonders das Kartoffelöl, das Aethyl und das Glycerin. Das Studium der Producte dieser Reactionen wird den Inhalt einer zweiten, demnächst erscheinenden Abhandlung ausmachen; für jetzt begnügen wir uns mit einigen Bemerkungen in Betreff der Einwirkung der Buttersäure auf das Glycerin.

Wenn man ein Gemenge aus diesen beiden Substanzen und concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt, und darauf mit einer großen Menge Wasser verdünnt, so sieht man sogleich die Flüssigkeit ein schwach gelbes Oel absondern, welches man mit vielem Wasser waschen kann, da es darin ungemein wenig löslich ist.

Diese fette Substanz ist in allen Verhältnissen löslich in wasserfreiem Alkohol und in Aether, und wird aus beiden durch Wasser mit Leichtigkeit abgeschieden.

Verseift durch Aetzkali, zieht man daraus Buttersäure und Glycerin. Die Bildung findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man in ein Gemenge von Glycerin und Buttersäure einen Strom Chlorwasserstoffgas leitet. Wasser scheidet aus diesem Gemenge sogleich eine beträchtliche Quantität der neuen fetten Materie ab.

Die Bildung dieser Substanz, die Umwandlung derselben durch Alkalihydrate in Buttersäure und Glycerin, und noch einige Umstände, veranlassen uns, sie für dieselbe fette Substanz zu halten, die Hr. Chevreul in der Butter entdeckt und *Butyrin* genannt hat. Indefs sprechen wir diese Meinung mit Vorbehalt aus; denn einerseits ist das Butyrin noch nicht im Zustande der Rein-

heit dargestellt, seine Elementarzusammensetzung noch unbekannt, und andererseits, wenn auch das Glycerin als Hydrat oder als Sulfoglycerat des Kalks wohl bekannt ist, so ist doch die Wassermenge, welche es verlieren muß, um sich mit den Säuren zur Bildung neutraler fester Substanzen zu verbinden, noch nicht hinreichend ausgemittelt, was man dem immer sehr beträchtlichen Gewicht des Aequivalents der neutralen fetten Körper zuschreiben muß.

*Zusatz.* In Folge der Lesung vorliegender Abhandlung in der Pariser Academie haben Hr. Payen und Hr. Dumas eine Discussion eröffnet, aus welcher hier nur herausgehoben seyn mag, daß Letzterer den ersten Fall der künstlichen Bildung einer fetten Säure als seine Entdeckung in Anspruch nimmt, nämlich die Bildung der *Valeriansäure* aus Fuselöl, und dabei macht er zugleich die Bemerkung, er habe sich durch spätere Analysen überzeugt, daß die *Phocensäure*, für welche ihr Entdecker, Chevreul, die Formel  $C_{10}H_{16}O_4$  aufstellte, die Zusammensetzung  $C_{10}H_{20}O_4$  besitzt, und mithin identisch ist mit der *Valeriansäure*. (*Compt. rend. T. XVI p. 1337.*)

---

### IX. *Wunderthätiges Mosersches Bild.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Prof. Marx in Braunschweig.)

In dem Aufsatz von L. Moser »über die Verschiedenheit der Licht- und Wärmestralen« in diesen Annalen, Band LVIII Seite 108, heisst es: »Eine Folge dieser fortgesetzten Wirkung des Lichts ist die merkwürdige Thatsache, welche Hr. Prof. Rauch an einem Glase beobachtet hat, das, ohne zu berühren, 14 Jahre über einem Kupferstiche sich befunden hatte. Man sah dar-



auf ein weißliches Abbild des Kupferstichs. Dergleichen für sich, schon ohne Anwendung eines Dampfs oder anderer Hülfsmittel, wahrnehmbare Bilder sieht man auch häufig auf den innern Kapseln von Taschenuhren. Solche Bilder habe ich auf vielen Metallen, Silber, Kupfer, Messing, Neusilber, Zink, Zinn und sogar auf Gold, ferner auf Glas und Porcellan durch die unsichtbaren Strahlen in einigen Tagen entstehen lassen. Auch die gewöhnlichen Lichtstrahlen bringen sie hervor, wenn man dieselben nur in großer Intensität darauf wirken läßt.

So wie durch diese Beobachtungen manche sonst unbegreifliche Erscheinung ihre Erklärung findet, so möchten sie vielleicht auch hinreichen nachstehende Geschichte aufzuhellen, deren Auffallendes, ja Wunderbares sich auf andere Weise nicht füglich beseitigen läßt. In dem gehaltreichen Werke, betitelt: »*Das Land Tirol*,« das vor sechs Jahren in der Wagner'schen Buchhandlung zu Innsbruck in drei Bänden erschienen ist, heisst es Bd. I S. 402: »In dem (am Inn gelegenen) Dorfe Absam entdeckte am 17. Jänner 1797 eine Tochter des Bauern Johann Prechler plötzlich an einer Fensterscheibe ein Marienbild, einem schwarzen Kupferstiche ähnlich. Schnell verbreitete sich der Ruf durch die ganze Nachbarschaft, von allen Seiten strömten Neugierige herbei, allgemein galt es dem Volke für ein Wunder. Eine Untersuchung, veranstaltet vom Dechant in Innsbruck, dem Richter von Taur und einem Glasermeister in Gegenwart einer grossen Menschenmenge stellte heraus, dafs an einen Betrug von Seiten des Hausbesitzers nicht zu denken sey. Der Dechant hob den Fensterflügel aus und brachte ihn nach Innsbruck zur weiteren Untersuchung, die auf Befehl des Landes-Guberniums von Sachverständigen vorgenommen wurde. Unter den letzteren befanden sich Franz von Zollinger, Professor, ein Jesuit, Martin Schöpfer, Professor der Chemie, und der bekannte Maler Joseph Schöpf. Das Resultat der Untersuchung war, dafs auf

der Fensterscheibe sich einst ein Glasgemälde befunden habe, das, früher verbleicht, auf natürlichem Wege wieder zum Vorschein gekommen sey. Ungeachtet dieses Endurtheils verbreiteten sich überall hin Kupferstiche vom Bilde des auf der Scheibe erschienenen; die ganze Bevölkerung der tirolischen Lande wurde aufgeregt, der Glaube an eine himmlische Erscheinung setzte sich unausrottbar in den Gemüthern fest. Es war eine Zeit allgemeiner Noth, eine fürchterliche Seuche raffte täglich eine Menge Menschen hinweg, das Hornvieh erkrankte und verkümmerte; General J a u b e r t war mit seinen Schaaren bis in die Gegend von Sterzing vorgedrungen. Um so williger erkannte man an der Madonna auf der Fensterscheibe ein Rettungszeichen vom Himmel; man stellte sie auf einem Seitenaltare der Pfarrkirche zur öffentlichen Verehrung aus, alles hoffte auf die Gnadenmutter von Absam. Und in der That, der Feind verlief auf einmal Tirol, die Drangsale hörten auf, die Himmels-hülfe schien unbezweifelt.«

---

### X. *Seitenstück zur vorstehenden Thatsache.*

(Briefliche Mittheilung von Hrn. Meister, Prof. der Mathematik und Physik am K. Lyceum und an der K. Gewerbschule zu Freysing.)

---

Freysing, 19. Juni 1843.

— Die beiden ersten Hefte der Annalen für 1843 enthalten die höchst beachtenswerthen Erfahrungen und Versuche von Moser, Karsten, Knorr und Hunt über die sogenannten Thermographien, und es wird darin, S. 108, als merkwürdige Thatsache die Wahrnehmung einer durch die Sonnenstrahlen bewirkten *weißlichen Abbildung eines Kupferstichs auf dem darüber befindlichen Glase* angeführt; ich glaube daher im Interesse der Wissenschaft

folgende eigene Erfahrung als kleinen Beitrag zu diesen interessanten Versuchen und Beobachtungen auf diesem Gebiete der Physik mittheilen zu müssen.

Am 15. Februar 1841 bemerkte man in dem Fenster eines hiesigen Hauses plötzlich weifsliche Figuren von Heiligen-Bildern, und zwar aufser drei Köpfen, von denen der eine besonders deutlich sich zeigte, Spuren von Gewändern und Verzierungen, welche durch Wasser nicht entfernt werden konnten. Diese auffallende Erscheinung zog die Aufmerksamkeit des Publicums um so mehr auf sich, als ein Theil desselben das Unerklärliche zum Wunderbaren steigerte, und man sah daher von Seite der Obrigkeit zur amtlichen Verwahrung dieser Fensterscheibe, und zu einer näheren Untersuchung des Thatbestandes und seiner etwaigen Ursache sich veranlassen, aus der sich ergab, dafs der jenes Fenster im October des vorigen Jahres einsetzende Glaser früher viele alte Gläser käuflich an sich gebracht, und das fragliche Glas, »obwohl schon etwas erstockt, weil blos für einen Vorplatz bei armen Leuten gehörig, in diesem von ihm übrigens nicht näher betrachteten Zustande« verwendet hatte. Die Dimensionen dieses Fensters von weifsem Glase betragen  $1\frac{1}{2}$  und  $1\frac{1}{4}$  Fufs bayr.

Obwohl ich nun glaube, dafs jene Figuren schon zur Zeit des Einsetzens des Glases vorhanden waren, und ihre Entstehung der Einwirkung eines früher darunter befindlichen Gemäldes oder Kupferstiches und gleichzeitig des Sonnenlichts und der Wärme verdanken, glaube ich doch noch anfügen zu müssen: das Haus steht an der Sonnenseite, und es war das fragliche Glas fast den ganzen Winter mit Eis bedeckt, bis (etwa) zu jenem Tage, an welchem, wie an den folgenden, die Sonnenstrahlen mit ihrer ganzen Intensität darauf fielen.

XI. *Apparat zur Untersuchung der Circularpolarisation des Lichts in Flüssigkeiten;*  
*von Baden Powell.*

(Auszug aus dem *Philosoph. Magazine etc. S. III T. XXII p. 241.*)

Der in dem Folgenden beschriebene Apparat ist nicht zu genauen messenden Untersuchungen bestimmt, sondern hat nur zum Zweck, die Erscheinungen bei Einwirkung gewisser Flüssigkeiten auf das polarisirte Licht im Allgemeinen kennen zu lehren.

Man sieht ihn in Fig. 23 Taf. III abgebildet;  $s$  ist ein versilberter, um eine horizontale Axe drehbarer Spiegel, der das Licht von einer Flamme oder dem Himmel auffängt und senkrecht in die Höhe wirft, zunächst auf ein Nicol'sches Prisma  $p^1$ ), welches in dem Loche  $q$  angebracht ist und dieß Licht polarisirt. (Statt dieses Prismas kann auch ein Spiegel von schwarzem Glase genommen werden, so gestellt, daß die Lichtstrahlen unter einem Winkel von  $35\frac{1}{2}^\circ$  auf ihn einfallen, wozu natürlich der Spiegel  $s$  eine etwas andere Lage als die abgebildete haben muß.) Das vom Prisma durchgelassene (oder vom zweiten Spiegel reflectirte) Licht wird mittelst des Analysirers untersucht, bestehend, wie Fig. 24 im vergrößerten Maasstabe zeigt, aus einem Kalkspath-rhomboëder  $r$ , und einer Glaslinse  $b$  darüber; der Boden der kurzen Röhre, welche das Rhomboëder einschließt, enthält ein kleines Loch von solcher Gröfse, daß die beiden Bilder, welche im Allgemeinen entstehen, nicht über einander greifen. Die Linse  $l$  befindet sich in einer verschiebbaren Röhre, mittelst welcher sie in zweckmäßigen Abstand von den Rhomboëder gebracht werden kann.  $n$  ist ein getheilter Kreis, der mittelst eines Arms von dem Ständer  $H$  getragen wird;  $m$  ist ein Rand

1) Annalen, Bd. XXIX S. 182 und Bd. I S. 25.

Rand mit Nonius  $\nu$ , der durch eine Schraube gedreht werden kann, um die Winkel zwischen dem Hauptschnitt des Rhomboëders und der Polarisationssebene des Lichts zu messen. Der Arm, der den Analysirer trägt, kann mittelst einer Schraube auf und nieder gelassen und festgestellt werden.

Die Röhren  $t, t$  mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten werden gehalten von einem Rahmen, der sich um zwei Zapfen  $b, b$  dreht, um in die Bahn des Lichts gebracht, und wieder fortgenommen werden zu können. Die Röhren sind von gewöhnlicher Art, unten mit rund zugeschmolzenen Boden, und zur Seite, um fremdes Licht abzuhalten, mit einer undurchsichtigen Hülle umgeben. In eine dieser Röhren wird die zu untersuchende Flüssigkeit gegossen, z. B. Zuckerlösung, in die andere die, welche man damit vergleicht, z. B. Terpenthinöl. Durch Eingießen von Mehr oder Weniger der Flüssigkeit kann man die Länge ihrer Säule beliebig und leicht abändern. Dies ist das Eigenthümliche und der Hauptvorteil dieses Instruments vor dem Biot'schen, das eine liegende, an den Enden mit Glasplatten verschlossene Röhre enthält, welche, um die Länge der Flüssigkeitssäule abändern zu können, mit einer ziemlich kostspieligen Einrichtung versehen ist. Das Powell'sche Instrument gewährt zwar keine deutlichen Bilder, aber es läßt Lichtflecke erkennen, an denen man die Farbe und Intensität studiren kann.

## XII. *Ueber die durch Wirkung der Erde erregten Inductionsströme;*

*von HH. Palmieri und Santi Linari.*

(Aus einem Briefe des Hrn. Melloni an Hrn. Arago. *Compt. rend. T. XVI p. 1442.*)

Als Hr. Faraday die elektrische Induction entdeckte, die durch schnelles Nähern und Entfernen eines Magneten und einer Kupferspirale erregt wird, sah er sogleich voraus, daß eine solche Spirale, bei rascher Drehung im magnetischen Meridian aus der Richtung der Inclination wieder in sie zurück, ebenfalls auf einige Augenblicke von elektrischen Strömen durchlaufen werden müßte, und diese Voraussicht bestätigte sich in der That, als er die

Enden der Spirale mit einem empfindlichen Galvanometer in Verbindung setzte. Dieser schöne Versuch wurde von vielen Physikern wiederholt, namentlich von Nobili und Antinori, die ihn aus der bloßen Anzeige von der elektrischen Induction der Magnete erriethen. Von allen Seiten suchte man die Intensität dieser durch die magnetische Kraft der Erde erregten Ströme zu verstärken, um noch andere Wirkungen als die Ablenkungen der Magnetnadel mit ihnen hervorzubringen. Die ersten glücklichen Resultate dieser Art von Untersuchungen sind, wenn ich nicht irre, die, welche ich die Ehre habe hier der Academie anzukündigen.

Nach mehrfacher Abänderung ihrer Apparate sind die HH. Palmieri und Linari bei folgender Vorrichtung stehen geblieben. Sie construirten eine Art Säule, bestehend aus einer gewissen Anzahl von Stücken von Flintenläufen, die, getrennt von einander, parallel aufgestellt, und von einem langen, mit Seide besponnenen Kupferdraht umwickelt sind, so jedoch, daß sie auf ein Fünftel ihrer Länge, an jedem Ende, frei bleiben. Diese freien Enden sind durch Cylinder von weichem Eisen verstopft. Der Draht, welcher die übereinanderliegenden Windungen jedes Flintenlaufs bildet, geht am Ende einer jeden in gerader Linie zu seinem Anfangspunkt zurück. Er geht von einem Element zum andern, immer in gerader Linie zurücklaufend um seine Windungen wieder zu beginnen, und so bildet er mehrere concentrische oder parallele Sectionen einer einzigen Art von Spirale, einer *rechts-* oder einer *links gewundenen*. Diese Elemente, zehn an der Zahl, in der uns vorgezeigten Säule, haben eine Länge von 6 Decimeter (22,0 Par. Zoll), und sind in der Mitte in gegenseitigem Abstand von 0<sup>m</sup>,10 bis 0<sup>m</sup>,13 befestigt an einer und derselben Holzaxe, die an den Enden auf zwei Zapfen ruht, und an der einen Seite zwei Metallstücke trägt, ganz ähnlich denen der Clark'schen Maschine. Wie bei dieser sind die Metallstücke bestimmt, die beiden Enden der Kupferspirale aufzunehmen.

Man orientirt die Elemente nach dem magnetischen Meridian, und giebt der Holzaxe, mittelst eines Systems von Rädern und Schnüren, eine rasche Rotationsbewegung.

Es ist fast überflüssig zu sagen, daß diese ganz eigenthümliche Art von Säule, welche die Erfinder *magnet-elektro-tellurische Batterie* nennen, den Galvanometer-

nadeln weit stärkere Ablenkungen ertheilt als in dem Faraday'schen Versuch <sup>1)</sup>). Ich schreite also sogleich zu den beiden neuen Thatsachen, welche mittelst des Erdmagnetismus hervorgebracht sind. Diese beiden Thatsachen bestehen in Erschütterungen und in Wasserzersetzung.

Um Schläge zu erhalten bedient man sich zweier Kupferdrähte, endigend in Kupfercylindern, die man in den mit gesäuertem Wasser angefeuchteten Händen hält. Die Erschütterung ist ziemlich schwach, gemeiniglich nur bis in die Fingergelenke spürbar, doch vollkommen deutlich; gewisse nervöse Personen haben sie sogar bis in die Handwurzel gefühlt. Um eine richtige Idee davon zu geben, füge ich hinzu, daß sie ganz ähnlich derjenigen Erschütterung zu seyn scheint, welche die dickdrähtige Armatur der stärksten Clarke'schen Maschinen (was ohne Zweifel die von Hrn. Ruhmkorff construirten sind) giebt.

Die Wasserzersetzung erhält man indem man die Enden der Säule verknüpft mit zwei ziemlich dünnen, schraubenförmig aufgerollten Eisendrähnen, die neben einander in eine kleine mit gesäuertem Wasser gefüllte und in einem Gefäße mit derselben Flüssigkeit umgestülpte Glasglocke eingelassen sind. Da das Metall dieser Schraubendrähne ungemein oxydirbar ist, und die erregten elektrischen Ströme, vermöge der Natur des Apparats, abwechselnd entgegengesetzte Richtung haben, so sieht man bald diesen, bald jenen Draht mit einer gleichen Menge Gasperlen bekleidet, die sich nach und nach vergrößern, den Draht verlassen und sich in der Wölbung der Glocke sammeln, in hinreichender Quantität, um analysirt zu werden und alle Kennzeichen des Wasserstoffs zu zeigen.

Ohne Zweifel würde die Wasserzersetzung befriedigender und vollständiger, wenn man mittelst Drähne von Gold oder Platin beide Bestandtheile des Wassers haben könnte. Es wäre selbst zu wünschen, daß die Erschütterungen einen entschiedeneren Charakter annähmen. Ich glaube, daß man beide Effecte mittelst einer *tellurischen Säule* bekäme, die aus einer großen Zahl von Flintenläufen bestände, und diese mit weit dünnerem Kupferdraht, als die Verf. anwandten, umwickelt enthielte. Es scheint selbst wahrscheinlich, daß die HH. Linari und Palmieri mittelst ihres Apparats dahin gelangen würden,

1) Bei dem aber auch die Erde direct, ohne Vermittlung von Eisen, auf den Kupferdraht einwirkte. P.

Metalldrähte zum Glühen zu bringen und elektrische Funken zu erzeugen, wenn sie die Elemente vervielfältigten oder dem Kupferdraht eine grössere Dicke gäben und die freien Enden so verbänden, daß die homologen, oberen oder unteren, zusammen communicirten, sonach ein einziges Element bildend, dessen Draht um so viel Mal dicker wäre als es Elemente in der Säule giebt.

Die K. Academie der Wissenschaften zu Neapel hat, auf meinen günstigen Bericht beschlossen, den HH. Linari und Palmieri die Summe von 200 Ducati (870 Francs) zu bewilligen, um ihre Untersuchungen über die Verstärkung der durch den Magnetismus der Erde erregten elektrischen Wirkungen fortzusetzen.

### Berichtigungen.

Zum Aufsatz von Berzelius im Bd. LVIII:

Seite 506 Zeile 14 statt *Sauerstoff ist*, nach der etc. lies *Sauerstoff ist 100 und dessen specifisches Gewicht, nach der etc.*

— 512 Z. 15 st. *Borsuperoxyd* l. *Borsuperfluorid*.

Zum Aufsatz von Beetz in diesem Bande:

Seite 112 Zeile 2 von oben st. *Ränderoth* l. *Rinderoth*.

— 112 Z. 15 v. o. st. *sich* l. *sie*.

— 112 Z. 29 v. o. st. *I II* l. *I II III*.

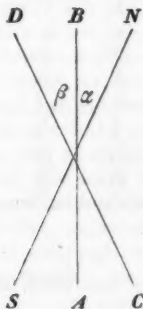
— 117 S. 22 v. o. st. *Talg* l. *Talg*.

Zum Aufsatz von Seebeck:

Seite 190 Zeile 13 st. *halber Gröfse* l. *Drittel-Gröfse*.

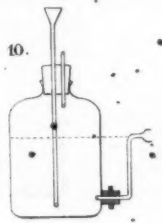
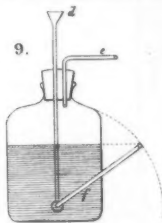
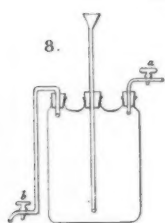
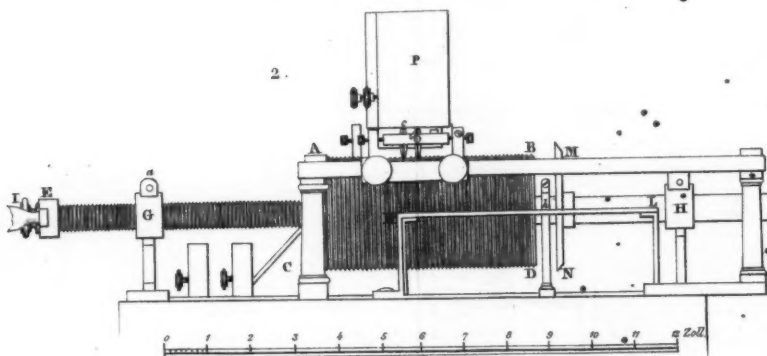
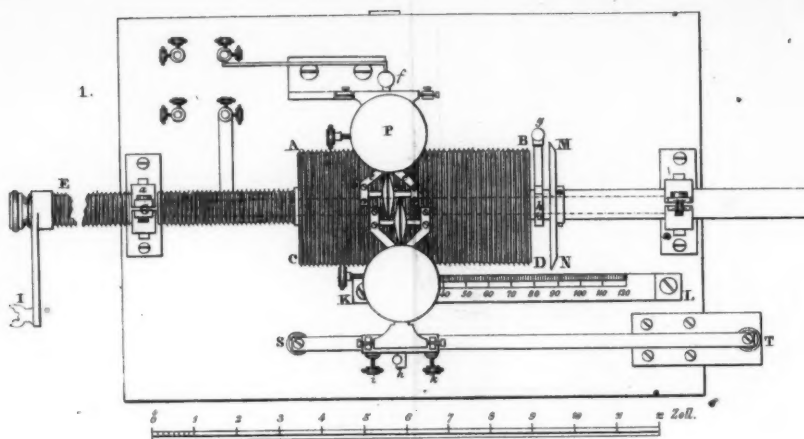
Zum Aufsatz von Lenz:

Seite 214 ist die daselbst citirte Fig. 7 Taf. II nicht die auf dieser Kupfertafel befindliche (welche vielmehr zum Aufsatz von Andrews gehört), sondern folgende, die ausgelassen ward, und die daher hier im Holzschnitt nachgeholt seyn mag.

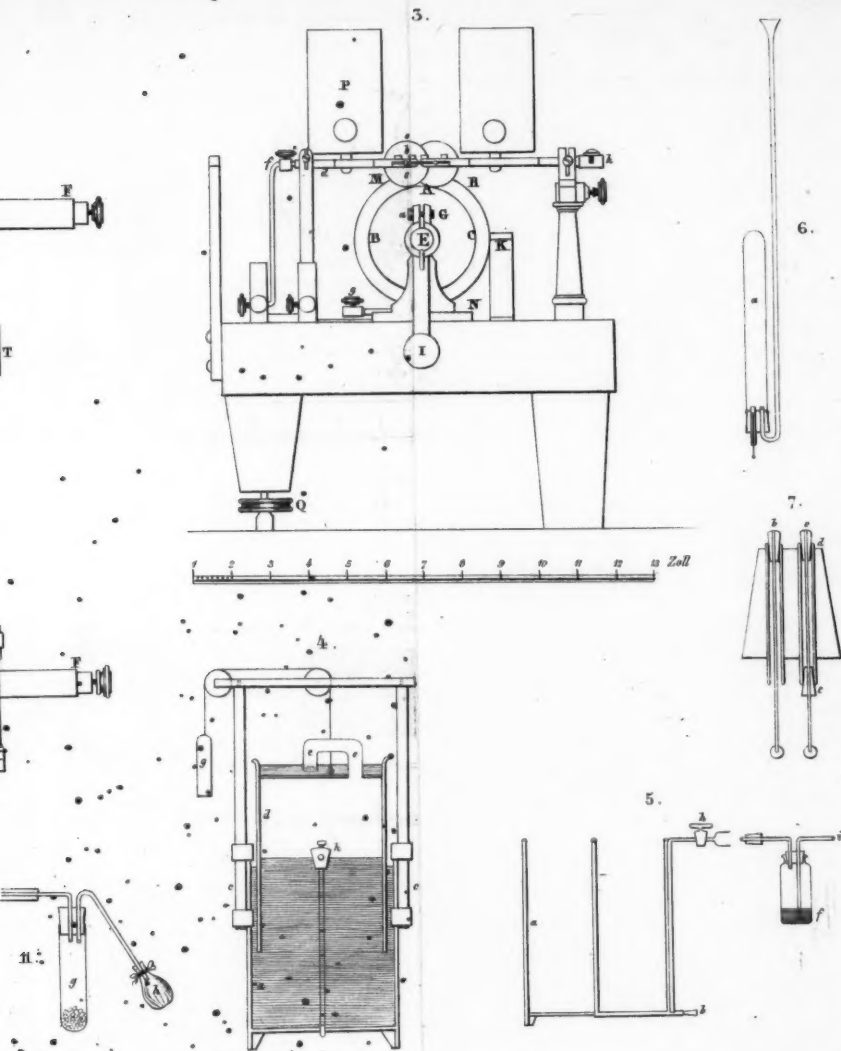




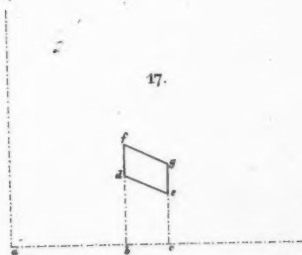
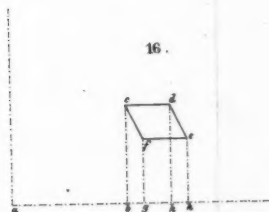
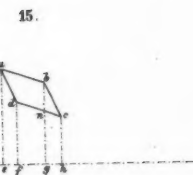
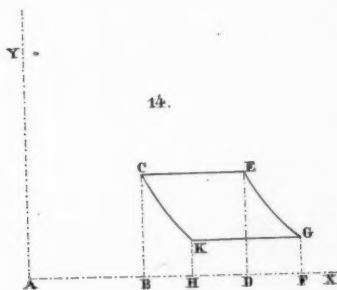
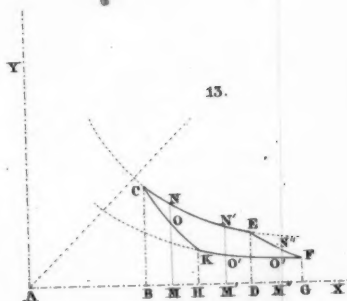
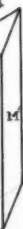
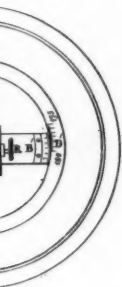
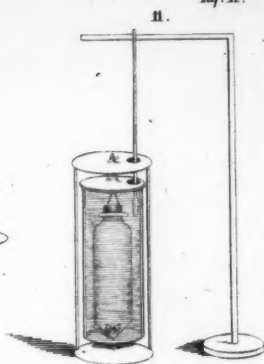
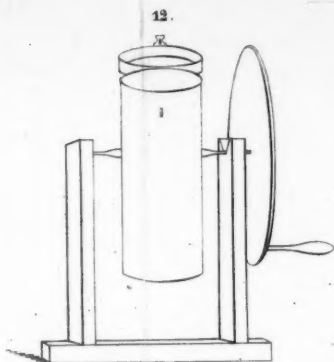




C. Guinand sc.



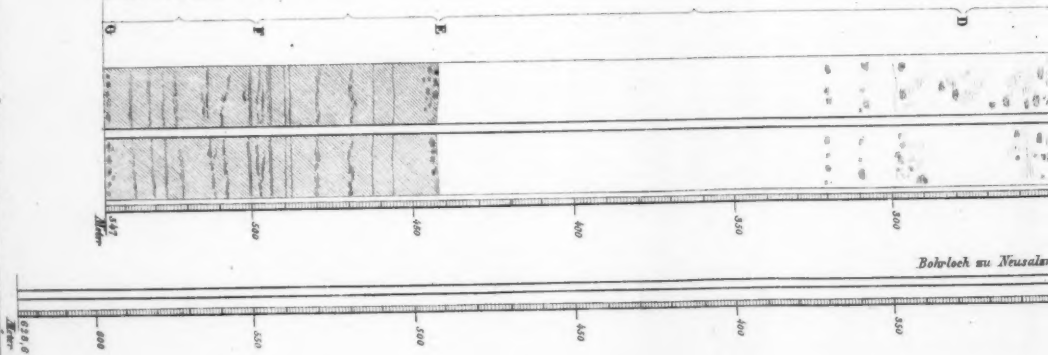
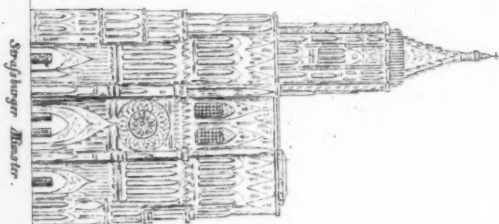
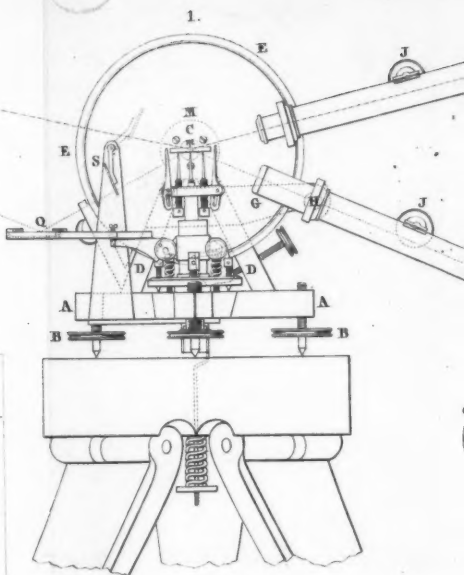
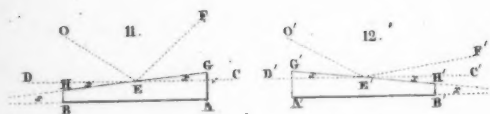


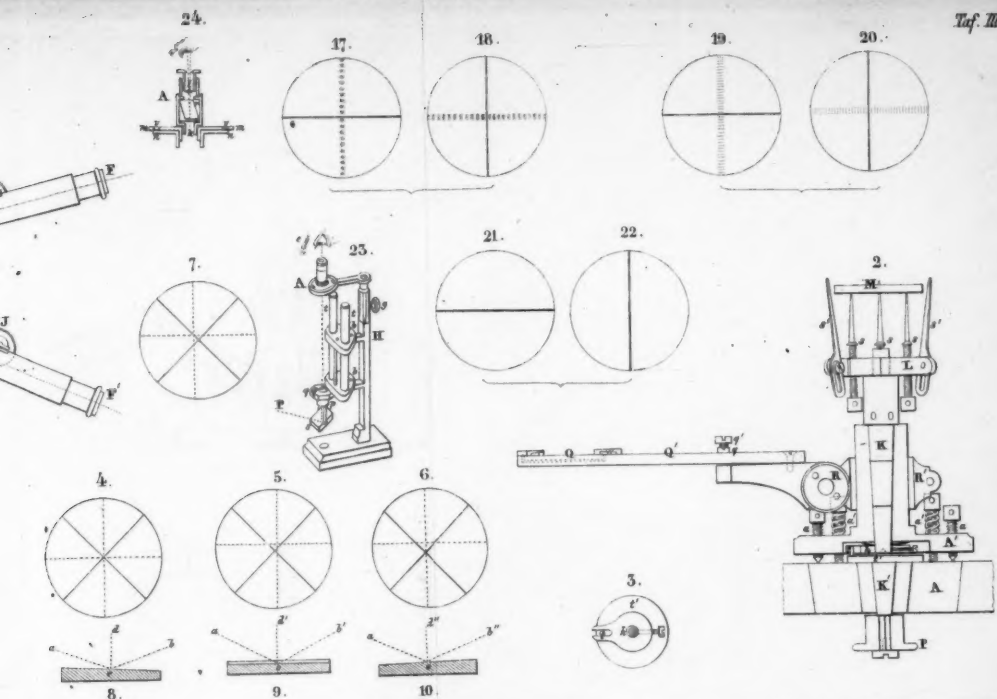


100 Zoll englisch.

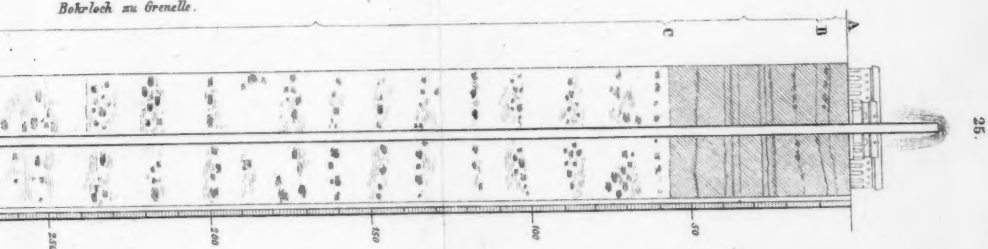
Maßstab zu Fig. 4.5.6.

Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 59. 2.





Bohrloch zu Grenelle.



Neusalzwerk bei Minden.

